

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

<i>Aus dem Institut für Zellulose-Forschung der Allgemeinen Kunstzijde Unie, Utrecht, Holland (Mittlg. Nr. 65 A)</i>	
Hermans, P. H., Untersuchung über die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bei Kunstseiden nach einer von E. Elö d angegebenen Methode (mit 7 Abb.)	1
<i>Aus der Abteilung für Textilchemie des College of Technology, der Universität Manchester</i>	
Preston, J. M. und G. D. Joshi, Die Morphologie regenerierter Zellulosefasern (mit 3 Abb.)	6
<i>Aus der anorganischen und physikalisch-chemischen Abteilung des Imperial College of Science, London und des Chester Beatty Institute des Royal Cancer Hospital (Free), London</i>	
Alexander, P., Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Reaktionsfähigkeit von Wollfasern	8
<i>Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Rhodiaceta A. G. Freiburg/Br.</i>	
Sippel, A., Die Verfeinerung des Wannensmodells der Zellulose (Zur Frage der Zellulose-Modifikationen II) (mit 13 Abb.)	20
<i>Aus dem Institut für Techn. Physik der Universität Mailand und aus dem Institut für Techn. Physik der T. H. Mailand</i>	
Bozza, G. und E. Bonauguri, Über die Doppelbrechung künstlicher Fasern (mit 4 Abb.)	23
Altenburg, K. (Dresden), Die Druckabhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten (Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten, Teil IV)	35
Peters, F. (Hagen), Über Hohlraumsysteme I/1: Der Luftgehalt von Nitrozellulose-(Kollodium-) Gelen und Membranen (mit 5 Abb.)	37
<i>Aus dem Kolloid-Laboratorium des Hygienischen Institutes der Hansestadt Hamburg</i>	
Schultze, K., Über Randlinien- und Randwinkelhysteresen (mit 1 Abb.)	43
Bücherbesprechungen	50
Referate	52

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14**, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofddorf b. Gießen**, Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz, Buggestr. 10b** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den Text bei Originalarbeiten präzise und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4–5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35, Telefon 2966**, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036** (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Stadt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Die ersten 3 Arbeiten dieses Heftes sind Herrn Prof. Dr. E. Elöd in Würdigung seiner Verdienste und umfangreichen Forschungen auf dem Gebiete der Textilfasern zu seinem 60. Geburtstag am 7. April 1951 gewidmet

Aus dem Institut für Zellulose-Forschung der Algemene Kunstzijde Unie, Utrecht, Holland (Mittlg. No. 65 A)

Untersuchung über die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bei Kunstseiden nach einer von E. Elöd angegebenen Methode¹⁾

Von P. H. Hermans*)

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Januar 1951)

1. Einleitung

Es ist bekannt, daß Viskoseseidefasern durchweg eine Haut (bzw. einen Mantel) aufweisen, die sich in ihren färberischen und sonstigen Eigenschaften beträchtlich vom Faserkern unterscheidet²⁾ und sich auch im Phasenkontrast-Mikroskop vom Kern optisch deutlich abhebt³⁾.

Von Elöd und Fröhlich⁴⁾ wurde eine Methode angegeben, die Elementarfasern allmählich von außen nach innen abzuschälen. Diese Methode wurde von uns mit Erfolg geprüft und in etwas verfeinerter Form benutzt zu einer quantitativen Untersuchung über den Verlauf der Dichte, der Quellung und der Orientierung der Faser von außen nach innen. Elöd hatte in dieser Art schon für einige Fasern den Verlauf der Dichte und der Quellung untersucht und bei einer Müllerbad-Faser eine Abnahme der Dichte und eine Zunahme der Quellung von außen nach innen gefunden. Statt einer Dichteabnahme fanden wir durchaus eine Dichtezunahme. Die Quellungszunahme konnten wir bestätigen, jedoch mit Vorbehalt deswegen, da wir die Ergebnisse der Quellungsmessungen noch für ungenügend sicher halten (siehe weiter unten).

2. Experimentelle Methoden

Die Elödsche Methode besteht in einer heterogenen Azetylierung der Faser, Auflösen der gebildeten Azetylzellulosehaut, erneutes Azetylieren usw.

Wir untersuchten verschiedene Azetylierungsgemische und fanden folgende mit den dabei angegebenen Temperaturen gut geeignet⁵⁾:

	Meth. A	Meth. B	Meth. C
Temperatur	76°	76°	40°
Essigsäure-anhydride (ml)	10	10	12
Toluol (ml)	40	40	45
Katalysator (ml)	0,025	0,025	0,11
	(H ₂ SO ₄)	(HClO ₄)	(H ₂ SO ₄)

(Methode C ist die schon von Elöd empfohlene.)

Die Azetylierungsgeschwindigkeiten dieser Mischungen verhalten sich etwa wie A:B:C = 5:25:1. Die auf Glasröhrchen gewickelten Fäden (50 bis 100 mg) wurden bei konstanter Temperatur in der Mischung getaucht und nach beendeter Reaktionszeit der Reihe nach gewaschen mit Benzol, Alkohol, Wasser, sehr verd. Ammoniak, heißem Wasser (2×). Nach Trocknung an der Luft wurde die azetylierte Schicht abgelöst durch zweimaliges Behandeln mit einer Mischung von 85 ml Chloroform und 15 ml Methylalkohol. Schließlich erfolgte zur Sicherheit eine Nachbehandlung mit siedendem Barytwasser (0,3 N) während 1 Std. zur Verseifung evtl. in der Oberfläche zurückgebliebener Azetylgruppen⁶⁾.

Die als Katalysator benutzte Säure diffundiert immer in den Fadenkern hinein und greift diesen etwas an, wie sich aus einer erheblichen Abnahme der Zugfestigkeit und Dehnung ergibt. (So fiel die Festigkeit einer 34 Std. nach Methode A behandelten Reifenseide auf weniger als die Hälfte der ursprünglichen herab.) Die Möglichkeit eines Einflusses dieser Degradation auf die Dichte und Quellung des Materials läßt sich nicht a priori ausschließen; ein Einfluß auf die Orientierung ist unwahrscheinlich. Diese Fragen wurden in Blindversuchen mit Lösungen der Katalysatorsäure in Toluol ohne Essigsäureanhydrid geprüft.

⁵⁾ Wesentlich ist die Benutzung von reinem, schwefelfreiem Toluol und Anhydrid mit möglichst wenig Essigsäure. Die Mischungen sind frisch zu benutzen.

⁶⁾ Die Unschädlichkeit dieser Behandlung wurde mittels Blindversuch geprüft [siehe Fußnote ¹⁾].

*) Herrn Prof. Dr. E. Elöd zum 60. Geburtstag.

¹⁾ Gekürzte Fassung einer ausführlicheren diesbezug. Mitteilung in Text. Res. J. **20**, 553 (1950).

²⁾ Siehe z.B. F. F. Morehead und W. A. Sisson, Text. Res. J. **15**, 443 (1945); P. H. Hermans, *ibid.* **18**, 9 (1948).

³⁾ Hermans, P. H., Text. Res. J. **20**, 105 (1950).

⁴⁾ Elöd, E. und H. G. Fröhlich, Melliand Textilber. **27**, 103 (1946); Text. Res. J. **18**, 487 (1948).

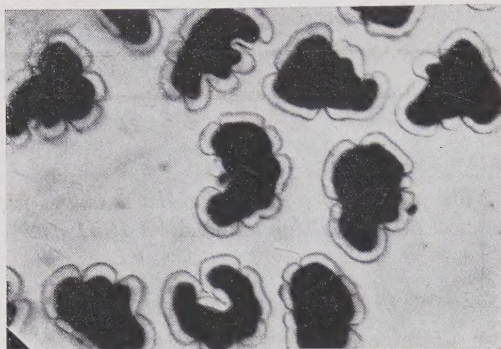


Abb. 1a Querschnitte einer Reifenseide mit dicker Haut, 17 Stunden nach Methode A azetyliert, gefärbt mit Victoriablau. Die aus Azetyllzellose bestehende äußere Schicht ist ungefärbt, die unveränderte Zellulose gefärbt

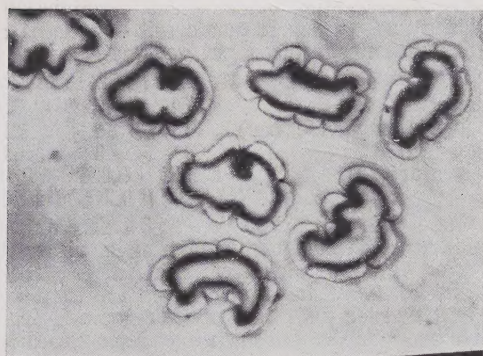


Abb. 1b Die gleichen Objekte nach Behandlung mit 89proz. Alkohol zeigen, daß die Azetylierung den Faserkern noch nicht erreicht hat. Der Restbestand des Fasermantels zeigt sich als gefärbte Schicht

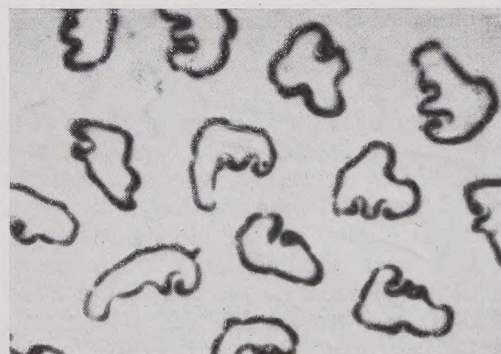


Abb. 1c Die gleichen Objekte nach Behandlung mit Chloroform-Methylalkohol-Gemisch. Die azetylierte Haut ist abgelöst worden

Die heterogene Azetylierung wurde immer mikroskopisch genau durch Anfertigung von Faserquerschnitten und Anwendung bewährter Färbungsmethoden verfolgt. Zum Nachweis der „Hautsubstanz“ wurde die Victoria-Blaumethode verwandt⁷⁾.

⁷⁾ Hermans, P.H., Text. Res. J. 18, 9 (1948).

Die mit einer 2proz. wäßrigen Lösung von Victoria-Blau B Base (Ciba) gefärbten Querschnitte werden danach mit 89proz. Alkohol gewaschen. Die Hautsubstanz behält dabei ihre Färbung, die Kernsubstanz verliert sie. (Siehe Abb. 1 mit Beischrift).

Es wurde jeweils stufenweise weiter azetyliert, bis die Hautsubstanz völlig entfernt war. Abb. 2 zeigt, in gleicher Vergrößerung, nach der gleichen Methode behandelte Querschnitte des gleichen Objektes nach Entfernung von 72% der Fasersubstanz. Hier ist die Haut völlig entfernt.

Außer dieser mikroskopischen Verfolgung des Abschälvorganges wurden auch nach jeder Abschälung jeweils die Gewichtsverluste der Faserpräparate ermittelt.

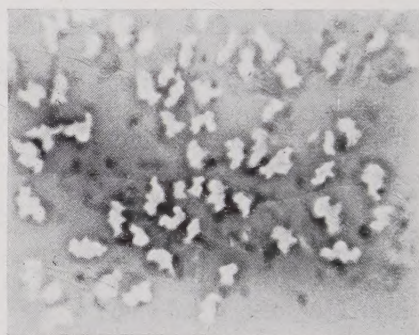


Abb. 2 Querschnitte derselben Reifenseide aus Abb. 1, behandelt wie c, nach Abschälung von 72 Proz. der Fasersubstanz. Der Mantel ist völlig entfernt

Die Messungen haben ergeben, daß die pro Zeiteinheit azetylierte Menge Zellulose proportional der dem Azetylierungsgemisch jeweils gebotenen Oberfläche des nicht azetylierten Faserinnern ist¹⁾.

Die Bestimmung der Dichte und der beiden Brechungsindizes $n_{||}$ und $n_{\perp}$ in absolut trockenem Zustand geschah nach früher beschriebenen Methoden⁸⁾. Die Differenz $n_{||} - n_{\perp}$ lieferte die Doppelbrechung, aus der sich der optische Orientierungsfaktor f_0 durch Division durch 0,050 ergibt. Aus den Brechungsindizes konnte auch eine optisch ermittelte Dichte berechnet werden mit Hilfe der Beziehungen:

$$n_{iso} = \frac{1}{3}(n_{||} + 2n_{\perp}) \quad \text{und} \quad (n_{iso} - 1)/d = 0,3570,$$

welche in früheren Arbeiten sichergestellt wurden⁸⁾. Die optisch ermittelten Dichten sind im allgemeinen genauer als die direkt nach der Schwebemethode bestimmten.

Das Quellungsvermögen wurde nach einer Mikrozentrifugiemethode bestimmt, die aber bloß annähernd richtige Zahlen liefert¹⁾.

⁸⁾ Hermans, P. H. und Mitarb., Contribution to the physics of cellulose fibers (Amsterdam-New York 1946); J. Polymer Sci. 1, 156, 162 (1946).

Der röntgenographische Orientierungsfaktor f_x wurde nach altbewährter Methode bestimmt⁹⁾, ebenso der Prozentsatz kristalliner Substanz¹⁰⁾.

3. Experimentelle Ergebnisse

Es wurden zwei Autoreifenseiden (Cordseide I und II) mit dicker Haut, drei gewöhnliche Müllerbad-Viskosekunstseiden (Textilseide I, II und III) und eine Bemberg-Kupferseide untersucht. Mit vier von diesen wurden auch zahlreiche Blindversuche mit Säurelösungen in Toluol (ohne Essigsäureanhydrid) durchgeführt. Für die detaillierten Zahlenangaben sei auf die in Fußnote¹⁾ zitierte Originalarbeit verwiesen. Hier geben wir auszugsweise bloß einige Daten für Cordseide II und Bembergseide in Tab. 1.

In sämtlichen Fällen wurde, wie Abb. 3 zeigt, eine Dichtezunahme von außen nach innen gefunden.

In den Blindversuchen wurde ebenfalls eine Dichtezunahme gefunden, die jedoch bloß etwa ein Drittel der in Abb. 3 gezeigten betrug, so daß der Dichtegradient als reell angesehen werden darf.

Das Quellungsvermögen zeigte meistens eine deutliche Zunahme; bei einer der Textilseiden aber eine leichte Abnahme mit zunehmender Abschälung (Abb. 4).

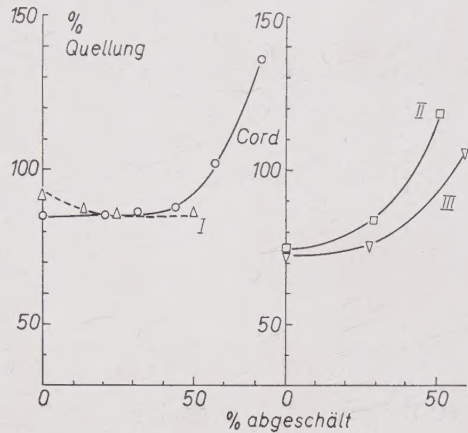


Abb. 4
Quellungsvermögen als Funktion der abgeschälten Substanzmenge

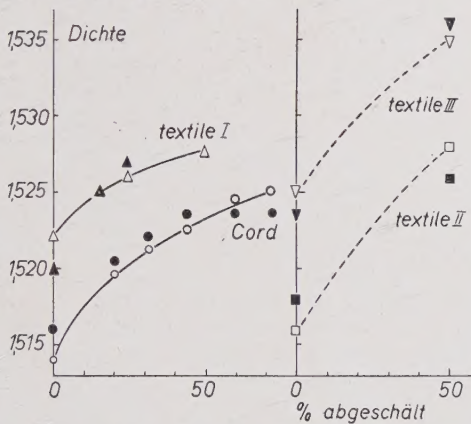


Abb. 3 Dichte als Funktion der abgeschälten Substanzmenge für einige der untersuchten Kunstseiden. Die nach der Schwebemethode direkt bestimmten Dichten sind durch schwarze, die optisch bestimmten durch offene Zeichen dargestellt

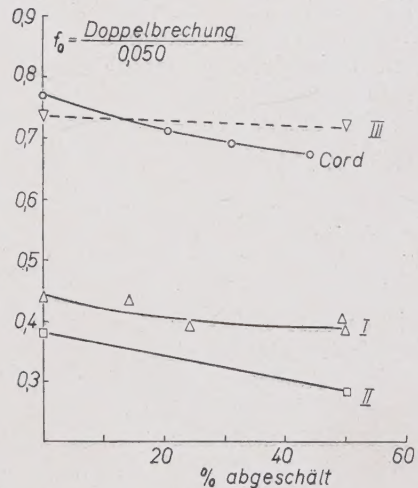


Abb. 5 Optischer Orientierungsfaktor f_0 als Funktion der abgeschälten Substanzmenge für Viskoseseiden

Tabelle 1
Versuchsergebnisse für Cordseide II und Bemberg Kupferseide

	Reaktions- Zeit (Tage)	Proz. ab- geschält	Brechungsindizes			Doppel- brechung $\times 10^3$	Dichte aus n_{iso}	Orientierungs- faktor	
			$n_{ }$	$n_{\perp}$	n_{iso}			f_0	f_x
Cord II (Methode C)	0	0	1,567 ⁰	1,528 ⁸	1,541 ⁵	38,2	1,517	0,76 ⁵	0,90
Cord II (Methode C)	3+3+2	62	1,567 ⁴	1,531 ⁶	1,543 ⁵	35,8	1,522 ⁵	0,71 ⁵	0,75
Bemberg (Methode C)	0	0	1,567 ¹	1,533 ³	1,544 ⁶	33,8	1,525 ⁵	0,67 ⁵	0,86 ⁵
Bemberg (Methode C)	4+2+1	48	1,571 ³	1,532 ⁵	1,545 ⁴	38,8	1,527 ⁵	0,77 ⁵	0,87 ⁵

⁹⁾ Hermans, P. H. und Mitarb., Rec. trav. chim. **65**, 427 (1946); vgl. auch die in Fußnote ⁸⁾ zitierte Monographie.

¹⁰⁾ Hermans, P. H. und A. Weidinger, J. Appl. Phys. **17**, 924 (1946); Kolloid-Z. **115**, 103 (1949).

Bei sämtlichen Viskoseseiden ergab sich eine kleine Abnahme der Doppelbrechung von außen nach innen (Abb. 5 und Tab. 1). In Übereinstimmung damit sinkt auch der röntgenographische Orientierungsfaktor ab

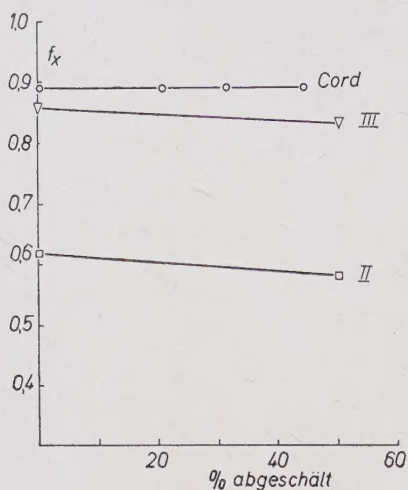


Abb. 6 Röntgenographischer Orientierungsfaktor f_x als Funktion der abgeschälten Substanzmenge für Viskoseseiden (vgl. auch Tabelle 1)

(Abb. 6 und Tab. 1). Cordseide I macht hier eine Ausnahme mit konstantbleibendem f_x .

In auffallendem Gegensatz zur Viskoseseide steht die Kupferseide, die insbesondere bezüglich des optisch und (in viel verminderter Maße) auch des röntgenographisch ermittelten Orientierungsgradienten den umgekehrten Effekt aufweist.

Während dieser Untersuchung erfuhren wir, daß O. Kratky bei ähnlichen, während des Krieges durchgeführten (inzwischen verloren gegangenen) röntgenographischen Arbeiten den gleichen Gegensatz im Orientierungsverlauf von außen nach innen bei Viskose- und Kupferseide festgestellt hat. Dieser darf daher jetzt wohl als völlig gesichert betrachtet werden.

Bei der röntgenographischen Untersuchung der Viskoseseiden, die einen Orientierungsgradient aufweisen, zeigte sich, daß der Orientierungsunterschied außen-innen praktisch nur auf einer unterschiedlichen Orientierung der A_3 -Ebene (101) beruht.

Bei den nach quantitativen röntgenographischen Messungen¹⁰⁾ durchgeführten Kristallinitätsmessungen ergab sich keinerlei Unterschied zwischen den abgeschälten und den unbehandelten Proben.

4. Diskussion

Aus den gefundenen Dichtewerten d für die ursprüngliche Faser und d_k für den Fadenkern nach Abschälung der Fraktion x der Fasersubstanz läßt sich die Dichte d_h der abgeschälten Schicht berechnen nach der Formel:

$$x/d_h = 1/d - (1-x)/d_k.$$

Das Ergebnis zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

Dichte d_h der Hautschicht berechnet aus der nach Abschälung beobachteten Dichte d_k und der ursprünglichen Dichte d *)

	x	d	d_k	d_h	Dichte- änderung (Proz.)
Cordseide I	0,44	1,515	1,523	1,504	1,25
Cordseide II	0,62	1,517	1,523	1,514	0,6
Textilseide I	0,50	1,521	1,527	1,517	0,65
Textilseide II	0,50	1,517	1,527	1,508	0,6
Textilseide III	0,59	1,524	1,535	1,517	1,2
Bemberg	0,48	1,525 ⁵	1,527 ⁵	1,522	0,35

*) Diese Tabelle war im Original etwas entstellt und wird deswegen hier in korrigierter Form wiederholt.

Bei den Viskoseseiden dürfte die Dichtezunahme nach innen reell sein. Bei der Kupferseide ist der Effekt so gering, daß es auch auf die Einwirkung der Katalysatorsäure zurückgeführt werden könnte (siehe oben).

Die bei den Viskoseseiden gefundene Dichtezunahme konnte wenigstens in einem Falle (Cordseide I) noch mit dem elektronenmikroskopischen Befund verknüpft werden, da die Fäden in einer Rindenschicht



Abb. 7 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines etwa 0,3 - 0,5 μ dicken Querschnittes einer Cordseidefaser. (Vergr. 5000 x.) Papierabzug eines Diapositivabzuges des Originalfilms (unbeschattetes Präparat)¹¹⁾

¹¹⁾ Die Aufnahme wurde an einem Präparat des Verfassers aufgenommen durch das Institut für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Delft.

von etwa gleicher Dicke wie die durch die Victoriablaumethode als „Haut“ angezeigte eine schaumige Struktur aufweisen. Abb. 7 zeigt eine Aufnahme dieser Art. Die Herstellung genügend dünner Querschnitte war schwierig, aber gelang nach einem neuerdings von Bretschneider angegebenen Verfahren¹²⁾. Wie an anderer Stelle mit zahlreichen Mikro-Aufnahmen belegt wurde, steht der elektronenmikroskopische Befund völlig in Einklang mit lichtmikroskopischen Beobachtungen nach dem Dunkelfeld- und nach dem Phasenkontrastverfahren³⁾.

Die niedrigere Brutto-Dichte des Faser-mantels ist, wenigstens bei dieser Auto-reifenseide, anscheinend auf Hohlräume (Ab-messung durchwegs kleiner als $0,2 \mu$) zu-rückzuführen.

Die jetzt optisch sowie röntgenogra-phisch bestätigte Orientierungsabnahme von außen nach innen bei Viskoseseide ist schon mehrfach vermutet oder aus anderen Beob-achtungen abgeleitet worden¹³⁾.

Es steht heute fest, daß die Entstehung der Haut-Kern-Differenzierung bei der Vis-koseseide mit dem Orientierungsvorgang an sich nichts zu tun hat²⁾. Sie wird von der Zusammensetzung der Viskose und des Spinn-bades bestimmt. Die unterschiedliche Orien-tierung außen-innen, die man im fertigen Faden feststellt, ist wohl nicht etwa darauf zurückzuführen, daß die Orientierungs-Dehnungsfunktion für die Hautsubstanz steiler geht als für die Kernsubstanz, da (nach un-veröffentlichten Versuchen) die tatsächlichen Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Hier helfen uns die oben kurz erwähnten Rönt-genergebnisse, die zeigten, daß der Unter-schied auf die Orientierung der A_3 -Ebene (101) zurückzuführen ist. Das deutet darauf hin, daß vor allem an Unterschiede im De-formationsvorgang in der Querrichtung ge-

dacht werden soll, die bei der während und nach dem Spinnen immer stattfindenden Ent-quellung in Erscheinung treten. Die Ge-schwindigkeit und der Betrag dieser Ent-quellung sind in der Haut verschieden von denen im Kern; dies bedingt das Auftreten von Spannungen im Faden, die zu eigen-artigen Deformationsvorgängen Veranlas-sung geben können¹⁴⁾. Diese Auffassung ist in bester qualitativer Übereinstimmung mit den Doppelbrechungserscheinungen, die an Querschnitten beobachtet worden sind¹⁵⁾. Auch die Tatsache, daß unsere Messungen bei der Viskose durchwegs fast keine Ver-änderung von $n_{\parallel}$ und eine Zunahme von $n_{\perp}$ bei zunehmendem Abschälgrad ergaben, hängt wohl damit zusammen.

Bei der Kupferseide, wo keine Haut-Kern-Differenzierung auftritt und auch der Spinn-vorgang ganz anderer Art ist, liegen die eben geschilderten Verhältnisse auch grund-sätzlich anders. Hier nimmt gerade $n_{\parallel}$ nach innen deutlich zu, während $n_{\perp}$ sich viel weniger verändert.

Zusammenfassung

Die von Elöd angegebene Methode zur schich-tenweisen Abschälung von Fasern wurde dazu an-gewandt, den Verlauf der physikalischen Eigen-schaften von Kunstseiden von außen nach innen zu verfolgen. Der Verlauf des Abschälungsvor-ganges wurde mikroskopisch kontrolliert. Bei den Viskoseseiden wurde die Abschälung fortgesetzt bis zum völligen Verschwinden der durch Farb-methoden nachweisbaren Haut.

Es wurde bei Viskoseseiden eine Dichtezunahme und eine Orientierungsabnahme von außen nach innen festgestellt. Der röntgenographisch be-stimmte Kristallinitätsgrad zeigte dabei keine Un-terschiede.

Die Dichtezunahme konnte wenigstens in einem Falle nach elektronenmikroskopischen und licht-mikroskopischen Beobachtungen auf eine schau-mige Struktur des Fasermantels zurückgeführt werden.

Bei Kupferseide wurde eine Orientierungszu-nahme von außen nach innen gefunden.

¹²⁾ Bretschneider, L. H. Proc. Netherl. Acad. Sci. **52**, 654 (1949).

¹³⁾ Morehead and Sisson [s. Fußnote ²⁾]; J. M. Preston, J. Soc. Chem. Ind. (London) **50**, 199 T (1931); K. Wuhrmann, Helv. chim. Acta **28**, 666 (1945). Auch Elöd und Fröhlich (loc. cit.) berichteten, in Zusammenarbeit mit Zahn, eine Abnahme der Orientierung nach innen aus Röntgenaufnahmen abgelesen zu haben.

¹⁴⁾ Es ist bekannt, daß Unterschiede im Maße der Längsdeformation eher Anlaß geben zu Un-terschieden in der Orientierung der A_0 (101) Ebenen. Siehe z. B. P. H. Hermans und W. Kast, Koll-oid-Z. **121**, 21 (1951).

¹⁵⁾ Hermans, P. H., Beitrag zum XI. Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry, London 1947 (im Erscheinen begriffen).

Aus der Abteilung für Textilchemie des College of Technology der Universität Manchester

Die Morphologie regenerierter Zellulosefasern¹⁾

Von J. M. Preston und G. D. Joshi*)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Februar 1951)

Als erste Faser wurde von der Viskosefaser festgestellt, daß sie eine äußere Haut besitzt, die vom Kern mittels optischer Anisotropie und durch Färben unterschieden werden kann (1). Seit ihrer Entdeckung wurde diese Haut-Kern-Struktur der Viskosefasern weiter ausgiebig untersucht und nachgewiesen, daß der Kern von solchen Farbstoffen, die er absorbiert, aber weniger zäh festhält als die Haut, leichter durchdrungen wird. (1, 2, 3, 4, 5 und 6). In ähnlicher Weise nimmt der Kern mehr Kondensationsharze auf als die Haut (7), was auch die Verbesserung der Kräuselfestigkeit der Fasern erklärt.

In Wasser quillt der Kern quer (zur Faserachse) stärker als die Haut (4), und die geringere Längsquellung der Haut behindert die Kernquellung (8). Infolgedessen nimmt die Längsquellung zu, wenn man die Oberflächenschichten entfernt (9). Zudem ist die Haut weniger dehnbar als der Kern, was die Zug-Dehnungskurve beeinflusst und für die Bildung von Oberflächenrissen bei der Reckung verantwortlich ist (10 und 11). Dies liegt daran, daß die Haut höher orientiert ist als der Kern (1, 4, 5, 13 und 14). Im Querschnitt zeigt die Haut eine positive, radiale Doppelbrechung (15 und 16). Eine ähnliche Beobachtung wurde schon an verseiften Zelluloseazetat-Fasern gemacht (17).

Es wurde angenommen, daß die Haut von Viskosefasern eine Tangentialorientierung der 101-Ebenen der Zellulosekristallite besitzt (18), aber die Röntgenstrahlergebnisse sind in Übereinstimmung mit den optischen Ergebnissen nur mit einer radialen Struktur (13) vereinbar. Bei der Haut hält man die seitliche Ordnung für geringer als beim Kern (19), aber Elektronenmikroskopaufnahmen lassen vermuten, daß die Haut dichter ist (16 und 20). Die ersten unmittelbaren Messungen an Fasern zeigten, daß die Haut normaler Viskose dichter ist als der Kern (21, 22 und 23), aber spätere Arbeiten widersprechen dem (14).

Man hat vermutet, daß Viskosefasern zusätzlich zur gewöhnlichen Hautstruktur eine sehr dünne äußerste Schicht besitzen (2). Dies stimmt mit den Effekten der Strömungsanisotropie überein, die unter den normalen Spinnbedingungen der Viskose eine so kurze Relaxationszeit besitzt (24), daß sie bei der Koagulation nur Orientierung der äußersten Schicht bedingen kann, bevor Relaxation erfolgt. In Viskosefasern wird die Haut wahrscheinlich durch einen Diffusions-Reaktionsmechanismus (25) im Verein mit osmotischen Effekten hervorgebracht.

Über andere Zellulosefasern gibt es weniger Arbeiten, doch ließ sich zeigen, daß die äußeren Schichten der Zelluloseazetatfasern weniger leicht durchdringbar sind als die inneren Schichten (26), und daß die Haut höher orientiert als der Kern ist (12). Dies ist verantwortlich für die Oberflächenrisse, die bei der Reckung auftreten (12). In dieser Hinsicht, sowie in der tatsächlichen Form der Querschnitte, besteht zwischen Zelluloseazetat- und Viskose-Fasern große Ähnlichkeit. Kupferammoniakfasern besitzen dagegen äußere Schichten geringerer Dichte (14 und 23). Die äußeren Schichten quellen stärker als die inneren (9 und 29). Die Orientierung der äußeren Schichten soll geringer sein als die der inneren (14), was auf den ersten Blick hin Beobachtungen mit einer anderen Technik widerspricht (13). Kupferammoniakfasern werden naß und trocken leichter durchdrungen als Viskosefasern (27 und 28). Gewisse Färbemethoden haben die Anwesenheit eines Haut-Kern-Unterschiedes auch bei Kupferammonfasern angezeigt (2), aber es ließ sich noch kein unmittelbarer optischer Beweis für eine Haut bei Zelluloseazetatfasern erbringen.

Im Hinblick auf die Ähnlichkeiten zwischen Viskose- und Zelluloseazetat-Fasern und auf die Unterschiede zwischen Viskose- und Kupferammon-Fasern wurden nun Experimente durchgeführt, um mit einer geeigneten mikroskopischen Technik das genaue Verhalten an Querschnitten festzustellen. Die zu untersuchenden Fasern wurden sorgfältig ausgesucht, in Wachs eingebettet und Querschnitte hergestellt. Diese wurden mit Mayers Eiweißklebstoff auf Objekt-

*) Herrn Prof. Dr. E. Elöd zum 60. Geburtstag.

¹⁾ Übersetzt von Dipl.-Chem. O. Broens (Maringburg/L.)

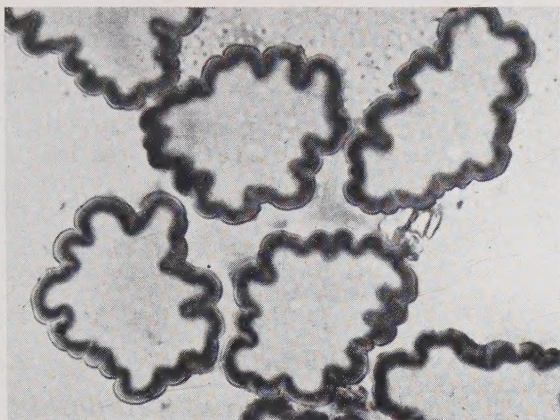


Abb. 1 Querschnitte von Viskosefasern, angefärbt mit Himmelblau FF und teilweise mit 12 proz. Pyridin ausgezogen. Aufgeschwemmt in Wasser. Vergrößert 860 fach

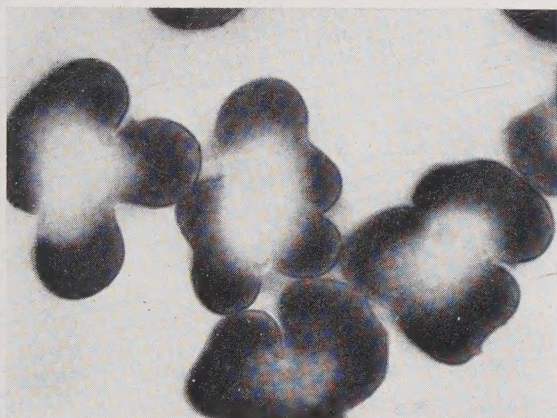


Abb. 2 Querschnitte von Zelluloseazetatfasern, hergestellt durch Verseifung von Zelluloseazetatfasern. Behandelt wie in Abb. 1. Vergrößerung 960 fach

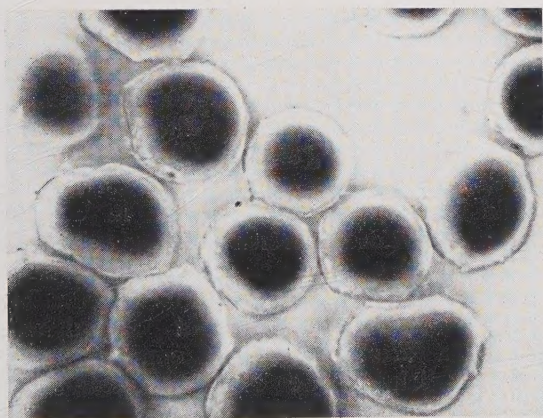


Abb. 3 Querschnitte von Kupferammoniakfasern, behandelt wie in Abb. 1, Vergrößerung 1080 fach

färbten Bereiche teilweise in kalter 12 proz. Pyridinlösung ausgezogen (wieder entfärbt), um bessere Kontrastwirkung zu erhalten, als sich mit den früher verwendeten niedrigeren Konzentrationen ergibt (6). Schließlich wurden die Querschnitte zur Untersuchung in Wasser gebracht. Die Abb. 1, 2 und 3 zeigen die Photographien, die mit einer Öl-immersionslinse (N. A. 1,25) bei 860-, 960- und 1080-facher Vergrößerung aufgenommen wurden.

Folgende Fasern sind in den Figuren dargestellt: Abb. 1: normale kommerzielle Viskosefasern, Abb. 2: normale kommerzielle Zelluloseazetatfasern, die in 10 proz. Äthylendiaminlösung (30) vollständig verseift wurden, und Abb. 3: normale kommerzielle Kupferammoniakfasern.

Abb. 1 zeigt den wohlbekannten Haut-effekt an Viskosefasern. Die Haut ist angefärbt. Zudem ist eine ungefärbte äußerste Schicht angedeutet. Daß es sich dabei nicht um einen Beugungseffekt handelt, erkennt man, wenn man die Spitzen der Peripherie untersucht.

Abb. 2 zeigt aus Zelluloseazetat regenerierte Zellulosefasern. Die Lappen der Schnitte zeigen Anfärbung ähnlich der Haut der Viskosefasern, und wieder besteht eine Andeutung einer ungefärbten äußersten Schicht. Die Haut der verseiften Zelluloseazetatfaser ist, anders als bei der Viskose, sehr unregelmäßig in der Dicke, und die Stellen geringster Dicke entsprechen denen, bei denen ein Maximum der Doppelbrechung vorhanden ist und beim Recken Bruch erfolgt.

Abb. 3 zeigt Kupferammoniakfasern. Ihr Färbverhalten ist das genaue Gegenteil der beiden anderen Fasern. Bei der Kupferammoniakfaser ist es der Kern, der die Farbe zäher festhält. Das stimmt gut mit dem entgegengesetzten Verhalten der Quellungsgradienten der beiden Fasern überein (9). In beiden Fällen lassen sich die stärker quellbaren Regionen besser und leichter entfärben.

Obgleich sowohl Viskosefasern und Fasern aus regenerierten Azetatfasern einerseits, als auch die Kupferammoniakfasern andererseits leichter durchdringbare Teile haben, so sind diese doch nicht gleich gut zugänglich. Bei den Kupferammoniakfasern sind die weniger dichten Teile leicht zugänglich, da sie an der Außenseite liegen, wohingegen bei den anderen Fasern diese Teile von einer schwer zu durchdringenden Schicht abgeschirmt werden. Dies stimmt gut mit der Art, in der die Fasern gebildet

trägern befestigt und mit einer wäßrigen Lösung von Himmelblau FF (Farbindex No. 518) gefärbt. Anschließend wurden die ge-

werden, überein, denn normale Azetat- und Viskosefasern werden unter Bedingungen rascher Querschrumpfung, verbunden mit rascher Verfestigung der äußeren Schichten, hergestellt. Kupferammoniakfasern werden unter Bedingungen, die das Gegenteil davon darstellen, hergestellt, denn einer anfänglichen Quellung folgt eine langsame Verfestigung.

Zwischen den Bedingungen der Faserherstellung, den Eigenschaften wie Quellung und Durchdringbarkeit und dem Aussehen der Fasern unter dem optischen Mikroskop lassen sich zufriedenstellende Wechselbeziehungen herstellen, doch gibt es noch weitere strukturelle Einzelheiten, die hier noch nicht behandelt wurden. Es ist beabsichtigt, diese in einer späteren Arbeit zu behandeln.

Literaturverzeichnis

- 1) Preston, J. Soc. chem. Ind. **50**, 199 T (1931).
- 2) Ohara, Sci. Papers Inst. Phys. Chem., Tokyo **25**, 152 (1934).
- 3) Schramek u. Helm, Kolloid-Z. **85**, 291 (1938).
- 4) Morehead u. Sisson, Text. Res. J. **15**, 443 (1945).
- 5) Wuhrmann, Helv. chim. Acta **28**, 666 (1945).
- 6) Hermans, P. H., Text. Res. J. **18**, 9 (1948).
- 7) Landells, Mhatre u. Narasimhan, J. Text. Inst. **39**, T 148 (1948).
- 8) Preston u. Bhat, ibd. **39**, T 211 (1948).
- 9) Chamberlain u. Khera, persönlich Mitteilung.
- 10) Wuhrmann, Schweiz. Arch. ang. Wiss. Techn. **1946**, H. 1 u. 2.
- 11) Reumuth, Text. Res. J. **17**, 69 (1947).
- 12) Simmens u. Howlett, J. Text. Inst. **40**, T 590 (1949).
- 13) Preston u. Narasimhan, ibd. **40**, T 327 (1949).
- 14) Hermans, P. H., Text. Res. J. **20**, 553 (1950).
- 15) Hermans, P. H., XI. Internat. Congress pure a. appl. Chem., London (1947).
- 16) Hermans, P. H., Text. Res. J. **20**, 105 (1950).
- 17) Preston, Modern Text. Microscopy, 275 (London 1933).
- 18) Sisson, J. Phys. Chem. **44**, 513 (1940).
- 19) Ingersoll, J. appl. Phys. **17**, 924 (1946).
- 20) Horio, Kobayashi u. Kondo, Text. Res. J. **17**, 264 (1947).
- 21) Elöd, s. Schiefer u. Kropf, ibd. **16**, 432 (1946).
- 22) Elöd u. Fröhlich, ibd. **18**, 487 (1948).
- 23) Elöd, Lecture at Leeds University (Vorlesung an der Universität in Leeds) 16. Mai 1947.
- 24) Gonsalves, Proc. Internat. Rheol. Congress **2**, 239 (1948); **3**, 66 (1948).
- 25) Hermans, J. J., J. Coll. Sci. **2**, 387 (1947).
- 26) Howlett u. Martin, J. Text. Inst. **38**, T 218 (1947).
- 27) Meitner, J. Soc. Dyers a. Col. **61**, 33 (1945).
- 28) Morton, Trans. Far. Soc. **31**, 262 (1935).
- 29) Joshi, unveröffentlichte Arbeit.
- 30) Preston, Jackson u. Nimkar, J. Soc. Dyers a. Col. **65**, 483 (1949).

*Aus der anorganischen und physikalisch-chemischen Abteilung des Imperial College of Science, London
und des Chester Beatty Institute des Royal Cancer Hospital (Free), London*

Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Reaktionsfähigkeit von Wollfasern¹⁾

Von P. Alexander

(Eingegangen am 18. Dezember 1950)

Es ist uns eine besondere Freude, anlässlich des sechzigsten Geburtstages von Prof. E. Elöd diese Veröffentlichung beizusteuern, da unsere Untersuchungen durch seine Arbeiten stark beeinflusst worden sind, und da wir bei der Interpretation unserer Ergebnisse zu einem makromolekularen Modell der Struktur der Wollfasern geführt wurden, das dem von Prof. Elöd und seinen Mitarbeitern sehr ähnelt.

Die Löslichmachung von Wolle

Während einer erstaunlich langen Zeit glaubte man, daß die vollständige Unlöslichkeit der Wolle von der Anwesenheit disulfidischer Bindungen herrührt, obgleich unlängst Elöd und Zahn⁽¹⁾ zeigten, daß bei hohen Temperaturen Teile der Wollfasern

in dem Wasserstoffbindungen sprengenden Lösungsmittel Formamid löslich wurden. 1925 zeigte Bergmann⁽²⁾, daß Wolle, deren Disulfid-Bindungen durch Natriumsulfid reduziert worden waren, in Kupferammonium-Lösungen sich löste, und Happey und Wormell⁽³⁾ gelang es, aus diesem Material Fäden zu spinnen. Nach Reduktion der Disulfid-Bindungen mit Thioglykolsäure ist Wolle in verdünntem Alkali teilweise löslich⁽⁴⁾, aber nur in starkem Alkali oder Kupferammonium löst sie sich vollständig. Wenn einer Vorbehandlung mit Schwefelsäure eine Reduktion folgt, so löst sich Wolle bei einem pH 10 vollständig⁽⁵⁾. Allerdings erfolgt in all diesen Experimenten ein weitgehender Zusammenbruch der Hauptketten in dem für die Auflösung erforder-

¹⁾ Übersetzt von Dipl.-Chem. O. Broens (Maring/L).

lichen alkalischen Medium. Daher fanden Olofsson und Gralén (6), daß das durch Auflösung in Natriumsulfid erhaltene Produkt ein Molekulargewicht von 10000 besitzt, während wir heute wissen, daß der tatsächliche Wert viel höher liegt (siehe unten). Nach Oxydation der Disulfid-Bindungen mit unterchloriger Säure (7) oder mit Salpetersäure (8) fand Burkhard, daß die Wolle leicht löslich geworden war, aber es hatte ein starker Abbau stattgefunden, und nur eine kleine Menge eines Produktes mit hohem Molekulargewicht wurde erhalten. Das und Speakman (9) fanden, daß Wolle nach Oxydation mit Perchlorat in verdünntem Alkali löslich ist, und sie erhielten Verbindungen wechselnden Molekulargewichts bis hinauf zu 30000. Schmidt und Braunsdorf (10) zeigten, daß dieses Reagenz, obwohl es spezifischer war als die zuvor untersuchten, sowohl Cystin als auch Tyrosin oxydiert. Zudem fanden Das und Speakman, daß das Reaktionsprodukt nicht nur aus Cysteinsäure bestand, sondern, daß etwas Schwefel als Sulfat verlorengegangen war, und daß daher die Darstellung des so erhaltenen löslichen Proteins ein teilweises Auseinanderbrechen von Hauptketten zur Folge hatte. Toennies und Hommiller (11) zeigten, daß Perameisensäure, obwohl sie ein sehr starkes Oxydationsmittel ist, nicht die Aminogruppe der Aminosäuren oxydiert, sondern nur die Seitenketten von Tryptophan, Methionin und Cystin, — das letztere zu Cysteinsäure. Sanger (12) benutzte dieses Reagenz, um die Disulfid-Bindung im Insulin zu sprengen, und löste dieses Protein auf diese Weise in eine Reihe von Peptiden auf. Es ist wünschenswert, Wolle in wäßriger Lösung so zu behandeln, daß man sicher ist, alle Teile der Faser sind zugänglich. Perameisensäure kann aber in dieser Art nicht angewandt werden, da sie unter diesen Bedingungen in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt.

Oxydation mit Peressigsäure

Wir fanden, daß Peressigsäure selbst in sehr verdünnter wäßriger Lösung mehrere Tage lang beständig ist, und, obwohl die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung

$\text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
bei der Bildung der Peressigsäure groß ist, die Gleichgewichtseinstellung sehr klein in umgekehrter Richtung wird. Es wurde nachgewiesen, daß Peressigsäure ebenso spezifisch in ihrer Reaktion gegenüber Amino-

säuren ist wie Perameisensäure (13). Neue Experimente mit einer großen Zahl von Di-, Tri- und Penta-Peptiden, mit Einschluß solcher, die Cystin und Tryptophan enthielten, und die verhältnismäßig leicht nach einer neuen Synthese (13a) dargestellt wurden, zeigten, daß Peressigsäure die Peptidbindungen selbst dann nicht auseinanderbrach, wenn sie die Seitenkette einer der Aminosäuren oxydierte. Wir finden, daß Peressigsäure leicht alle Disulfid-Bindungen in der Wolle oxydiert, und daß bei dieser Reaktion kein Schwefel verlorengeht. Dieses Reagenz ist daher verwendbar, Wolle in Lösung zu bringen, da es sicher scheint, daß die so erhaltenen Reaktionsprodukte keinen Abbau der Hauptketten erlitten haben. Bevor mehr als 80% der Disulfid-Bindungen durch die Peressigsäure aufgebrochen worden sind, sind nur etwa 8% der oxydierten Wolle in verdünntem Ammoniak löslich. Wenn aber alle diese Bindungen getrennt worden sind, gehen 90 bis 92% der Wolle leicht in Lösung (14).

Fraktionierung der oxydierten Wolle

Der etwa 8 bis 10% betragende unlösliche Rückstand besteht aus einer Membran, die trotz der vollständigen Abwesenheit von Disulfid-Bindungen in Kupfer-(II)äthylendiamin und starker Lithiumbromid-Lösung unlöslich ist und sich nur langsam unter Abbau in 1n-Natronlauge und in konzentrierter Salzsäure löst. Es wurde nachgewiesen, daß diese unlösliche Membran die Zwischenmembran ist, die Reumuth vorausgesagt hatte und die, wie Zahn und Haselmann (16) zeigten, die äußere Schicht der Rinde unter den Schuppen bildet. Dieser unlösliche Rückstand liefert ein Röntgendiagramm, das typisch für unorientiertes β -Keratin (17) ist, und Infrarot-Untersuchungen, die Elliott ausführte, bestätigen, daß es nicht ein α -Protein war. Die subkutane Membran existiert wahrscheinlich in der unorientierten β -Phase in der Faser, da die Oxydation mit Peressigsäure das Röntgenbild der unversehrten Faser nicht ändert (18).

Aus der ammoniakalischen Lösung der mit Peressigsäure behandelten Wolle können 60% des aufgelösten Proteins durch Zusatz von Mineralsäure, der einen pH-Wert < 3 ergibt, oder durch konzentrierten Elektrolyten ausgefällt werden. Dieses Material kann leicht wieder in verdünntem Ammoniak, oder, wenn die Säuregruppen neutralisiert

worden sind, in Wasser aufgelöst werden und wird als α -Keratose betrachtet werden müssen. Es liefert ein typisches α -Keratin-Röntgenbild und kann zu Fäden gesponnen werden, die ein Röntgendiagramm geben, das fast nicht zu unterscheiden von nativer Wolle ist (17).

Eine physikalisch-chemische Untersuchung, durch Conway und Gilbert, die ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, zeigt, daß die α -Keratose ein elektrophoretisches Bild zeigt, das hauptsächlich nur aus einem Maximum besteht, begleitet von einigen schlecht bestimmbar Bindungen. Das Material, das zu den letzteren Anlaß gibt, kann leicht durch fraktionierte Fällung beseitigt werden. Es bleibt eine Substanz übrig, die elektrophoretisch homogen ist. Es zeigte sich, daß der größte Teil der α -Keratose ein Molekulargewicht von 70 000 besitzt und aus Teilchen besteht, die vollständig kugelförmig sind. Das niedrigmolekulare Material, das beim Ansäuern nicht gefällt wird, (annähernd 35% der Gesamtfaser) ist polydispers und hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 4500. Es steht in der β -Stellung und wird als γ -Keratose betrachtet. Die Aminosäurezusammensetzung der drei Komponenten der Wollfaser sind in kennzeichnender Weise verschieden. Die bedeutendste Abweichung besteht im Schwefelgehalt der α - und der γ -Fraktionen, die 1,6% bzw. 6% Schwefel enthalten.

Beständigkeit der α -Konfiguration

Elöd und Zahn (19) fanden, daß Wollfasern, deren Disulfid-Bindungen mit Thio-glykolsäure reduziert worden waren, sich unter sehr milden Bedingungen zusammenzogen, und daß solche Fasern in eine unorientierte β -Konfiguration überführt werden konnten (d-Keratin) durch eine Behandlung, die die natürliche Wolle nicht verändert. Wir fanden (18), daß Oxydation der Disulfid-Bindungen zu derselben Unbeständigkeit führt. Nach einer Behandlung, bei der alles Cystin oxydiert wurde, gaben die Fasern das gleiche Röntgenbild wie die unbehandelte Wolle. Dadurch wird die Schlußfolgerung von Astbury und Wood (20) unterstützt, nach der die Disulfid-Bindung in dem kristallinen Bereich der Wolle nicht stattfindet. Wenn man dagegen die oxydierte Faser für einige Minuten in Wasser von 95° oder in Ameisensäure taucht und anschließend mit Wasser wäscht, so zieht sie sich zusammen. Sie gibt dann ein Röntgenbild von

unorientiertem β -Keratin. Natürlich beeinflusst keine dieser Behandlungsarten die Struktur der natürlichen (d. h. also der disulfidisch vernetzten) Wolle.

Die lösliche α -Keratose erleidet, wenn sie als Pulver gefällt worden ist, die gleichen kristallinen Veränderungen wie die oxydierten Fasern, und die α -Faltung wird durch trockene Hitze bei 110° C, und durch 95° C warmes Wasser in 5 Minuten in die β -Faltung umgewandelt. (Die α -Faltung ist in natürlicher Wolle bis 170° stabil.)

Keratose, die in Wasserstoffbindungen brechenden Lösungsmitteln löslich ist, löst sich leicht in wasserfreier Ameisensäure, aus der sie durch Wasserzusatz in der α -Faltung gefällt wird. Wird dagegen die Säure durch Vakuumdestillation bei 40° abdestilliert, so bleibt die Keratose in der β -Konfiguration zurück. Reaktionen, die das Molekül durch Aufbrechen der Peptidbindungen abbauen, sind von einer Umwandlung in die β -Konfiguration begleitet. Es darf daher geschlossen werden, daß ein lösliches, globulares und proteinähnliches Molekül in der α -Faltung bestehen kann, daß es jedoch in Abwesenheit stabilisierender Netzbindungen durch Behandlungsweisen, die eine Denaturierung, wie bekannt, hervorrufen, in die β -Form umgewandelt wird. Die durch einen Prozeß, der das Protein nicht abbaut, in die β -Form umgewandelte Keratose zeigt eine viel größere intermolekulare Anziehung als die α -Konfiguration. Deshalb löst sich die β -Form viel weniger leicht auf, und oft hatte sich eine Probe selbst nach mehreren Tagen in Ammoniak nicht vollständig aufgelöst, anders als bei der α -Keratose, die unter den gleichen Bedingungen nur ein paar Stunden benötigt. Die β -Form quillt auch viel weniger in Wasser oder Phenol. Wenn die α -Keratose in die β -Konfiguration umgewandelt worden ist, so sind die Moleküle weiterhin nicht mehr globular, zeigen dagegen eine betonte Asymmetrie und müssen als Stäbchen angesehen werden. Wahrscheinlich wird das Molekül in der β -Konfiguration in festen Faltungen durch Wasserstoffbindungen festgehalten und kann sich nicht wie in der α -Faltung, in zufälliger Art aufwickeln.

Alle diese Schlußfolgerungen können leicht auf Grund der molekularen Strukturen erklärt werden, wie sie ursprünglich von Zahn (21) vorgeschlagen wurden und jetzt auch von Ambrose und Hånby mit Hilfe der Infrarot-Spektren an der α -Faltung nachgewiesen wurden. In dieser Faltung werden alle möglichen Wasserstoffbindungen der

Peptidbindung beansprucht, die α -Faltung aufrecht zu erhalten. In der β -Faltung dagegen werden sie für Netzbindungen zwischen den Molekülen verfügbar. Eine starke zusätzliche Stütze dieses Modells bildet die Beobachtung, (23), daß gewisse synthetische Polypeptide, sofern sie in Benzol löslich sind, in der α -Faltung existieren, daß sie aber durch Behandlung mit Ameisensäure in die β -Faltung umgewandelt werden können und dann unlöslich werden. Die Wasserstoffbindungen zwischen den Ketten scheinen im allgemeinen den β -Proteinen die Unlöslichkeit in Lösungsmitteln, die die Wasserstoffbindungen nicht aufbrechen, zu erteilen, und die begrenzte Löslichkeit der Keratose in der β -Form wird wahrscheinlich durch die Sulfonsäuregruppen, die bei der Oxydation eingeführt werden, verursacht.

Die Oxydationsprodukte

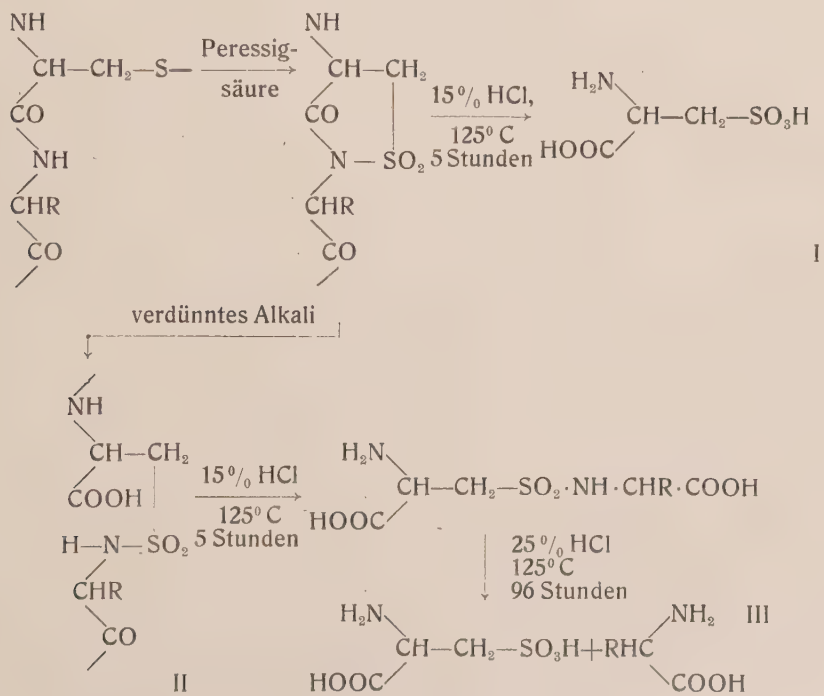
Bei der Oxydation der Wolle mit Peressigsäure bleibt der Schwefelgehalt der behandelten Proben konstant, und das gesamte oxydierte Cystin erscheint nach saurer Hydrolyse in 15proz. HCl bei 125° nach 5 Stunden als Cysteinsäure. Auf den ersten Blick möchte es daher scheinen, als ob die Disulfidbindungen in der Wolle quantitativ zu zwei Sulfonsäuregruppen oxydiert worden

wären. Untersucht man die oxydierte Wolle vor der Säurehydrolyse mittels Ionenaustauschreaktionen, oder indem man die Titrationskurve bestimmt, so kann man keine freie Sulfonsäuren in der Wolle entdecken. Auch scheinen durch die Oxydation keine zusätzlichen ionisierbaren Gruppen eingeführt worden zu sein (14). Zudem kann keine Cysteinsäure durch eine saure Hydrolyse erhalten werden, wenn die oxydierte Wolle 12 Stunden lang mit verdünntem Ammoniak behandelt wird, obgleich der Schwefelgehalt nicht abgenommen hat (siehe Tab. 1).

Tabelle 1
Der Einfluß von Alkali auf das Oxydationsprodukt des Cystins in der Wolle

Reaktionsdauer in 0,25 n Peressigsäure bei 22° C	Unmittelbar n. der Oxydation			Nach 12 stünd. Behandlung mit 5n NH ₄ OH bei 22° C		
	Gesamt-schwefel	Cystin-*) schwefel	Cystein-säure-*) schwefel	Gesamt-schwefel	Cystein-säure-*) schwefel	
0 min	3,50%	2,66%	—	3,38%	—	
5 min	3,60%	2,10%	0,5%	3,35%	0,1%	
30 min	3,50%	1,44%	1,2%	3,16%	0,3%	
1 Stunde	3,46%	0,66%	2,0%	2,97%	0,2%	
25 Stunden	3,56%	0,27%	2,3%	lösliche Faser		

*) Bestimmt nach 5-stündiger Hydrolyse in 15 proz. HCl bei 125° C.



In Modellsystemen konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, daß Cysteinsäure unter so milden Bedingungen mit Alkali irgendwie reagiert, und man muß daher schließen, daß der oxydierte Schwefel in der Wolle nicht in Form von Cysteinsäure vorhanden ist.

Betrachtet man die stereochemische Anordnung der Polypeptidketten, so scheint es am ehesten unter intramolekularer Ringbildung möglich, eine Verbindung zu bilden, die in Säure zu Cysteinsäure hydrolysiert wird. In alkalischer Lösung dagegen findet eine andersartige Reaktion statt, die zu einer sehr stabilen, schwefelhaltigen und aminosäureähnlichen Verbindung führt. Auf dieser Grundlage hält man das folgende Reaktionsschema für wahrscheinlich.

Der Beweis für die angenommenen Zwischenprodukte der Oxydation wird durch folgende Beobachtungen erbracht:

1. Nach Behandlung der oxydierten Wolle mit verdünntem Alkali werden Karboxylgruppen gebildet und (dadurch) die insgesamt wirksame Basizität der Wolle erhöht. Kein derartiger Effekt kommt bei unbehandelter Wolle vor. Das entspricht der Bildung der Verbindung II.

2. Bei saurer Hydrolyse können in Anionenaustauschkolonnen säureartige Verbindungen entsprechend III extrahiert werden, die bei starker Hydrolyse Cysteinsäure, zusammen mit all den Aminosäuren, die ursprünglich in der Wolle vorhanden sind, liefern. Ein Sulfonamid (III) ist gegenüber saurer Hydrolyse viel widerstandsfähiger als eine Peptidbindung und würde bei den Bedingungen der normalen Proteinhydrolyse nicht gespalten werden.

3. Es ist unwahrscheinlich, daß das unter (I) angenommene Sulfokarboxyl-Imid mit seinem hochaktivierten Stickstoffatom in Lösung bestehen kann, und die Reaktionsfolge, bei der die S-N-Bindung durch Säure und die N-CO-Bindung durch Alkali aufgebrochen wird, folgt eng der Bildung und Hydrolyse des Saccharins (24). Man kann sie daher als eine vernünftige Forderung betrachten.

4. Es scheint vernünftig, daß in dem Keratinmolekül, in dem Gruppen starr fixiert sind, die elektrostatische Abstoßung die Bildung zweier benachbarter Cysteinsäuregruppen verhindert.

In einer Faser, in der alles Cystin oxydiert worden ist, findet die Umwandlung

des zyklischen Imids (I) in das Sulfonamid (II) bei Behandlung mit Ammoniak nicht statt, da die Faser sich auflöst und vermutlich in Cysteinsäure auseinanderbricht, sofern nicht sterische Faktoren diese Reaktion verhindern können. Infolgedessen ist in der α -Keratose der größte Teil des Schwefels als Sulfonsäure vorhanden und nur ein kleiner Bruchteil als das Sulfonamid (II).

Die Hydrolyseversuche am Sulfonamid (III) zeigen, daß es in der Wolle keine speziellen Anordnungen der Aminosäuren gibt, wenn man sie im ganzen betrachtet, und daß das Cystin mit jeder anderen Aminosäure kombiniert wird [vgl. Conden und Gordon (25)]. Zu diesen Ausführungen paßt auch, daß das Verhalten der Disulfid-Bindungen der Wolle bei diesen Reaktionen ganz verschieden von dem bei den Peptiden angetroffenen ist, bei denen immer Cysteinsäure gebildet wird.

Änderungen der Reaktionsfähigkeit der Disulfid-Bindung

Phillips (26) zeigte, daß die Disulfid-Bindungen in der Wolle in vier Fraktionen eingeteilt werden können, die sich in ihrer Reaktionsfähigkeit bei Reaktionen mit Alkali und Reduktionsmitteln unterscheiden. Man entdeckte diese Unterschiede dadurch, daß man verschiedene Reaktionsprodukte erhielt, die, wie Phillips annahm, von verschiedenen Anordnungen in der Aminosäure-Zusammensetzung des Cystins herrührten. Diese Annahme wurde durch die Arbeit von Schöberl (27) unterstützt, der zeigte, daß die Leichtigkeit, mit der Cystinpeptide reduziert werden, von ihrer Zusammensetzung abhing. Auch Bergmann (28) zeigte, daß die Abbauprodukte bei der Reaktion zwischen Cystinpeptiden und Alkali von ihrer Zusammensetzung abhängen.

Wir fanden (13), daß Chlor und unterchlorige Säure imstande waren, alles Cystin in der Wolle zu oxydieren, wohingegen Hypochlorid (d. h. Lösungen von Chlor in Alkali bei $p_h > 9$) nur mit 25% des Cystins reagieren konnten, und daß, wenn dies einmal oxydiert war, ein Überschuß an Reagenz mit Vorliebe an anderen Gruppen in der Wolle reagierte, indem die restlichen 75% des Cystins unangegriffen blieben. In ähnlicher Weise waren Lösungen von Permanganat in Säure nur imstande, die 25% des Cystins in der Wolle zu oxydieren, mit denen das Hypochlorid reagiert, und alkalische Permanganatlösungen waren nicht

in der Lage, mit irgendeinem Teil des Cystins zu reagieren. Peressigsäure — wie bereits dargelegt —, Ultraviolett-Licht, Wasserstoffsuperoxyd und Chlorperoxyd verhalten sich wie Chlor und können das gesamte Cystin oxydieren. Der Bruchteil von 25% wird auch vom Chlor zuerst oxydiert, und wenn er einmal durch dieses Reagenz zerstört worden ist, können Hypochlorid und Permanganat nichts von dem zurückbleibenden Cystin mehr oxydieren.

Im Falle der Oxydationsmittel können die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit nicht der Reihenfolge der Aminosäuren zugeschrieben werden, da bei den Cystinpeptiden keine ähnlichen Effekte entdeckt werden können. Es wurden eine Reihe von Tri- und Penta-Cystinpeptiden hergestellt, und bei jedem von ihnen wurde die Disulfid-Bindung durch Chlor, Hypochlorid, saures und alkalisches Permanganat gleich leicht oxydiert. Auch eine Blockierung der verantwortlichen Gruppen in der Wolle, was die Reaktionsfähigkeit der Phillips-Fractionen verändert, beeinflußt nicht die Einteilung, die mit den Oxydationsmitteln gefunden wird. Zudem stehen die hier behandelten Fractionen in keinem Zusammenhang mit denen von Phillips, da nach Entfernung der Phillipsschen Hauptfraction (A+B) nur 25% des verbliebenen Cystins mit Hypochlorid reagiert, obwohl alles von ihm durch Chlor oxydiert wird. Die Unterschiede der beiden Cystintypen können auch nicht durch formbedingte Unzugänglichkeit verursacht sein, da Horn, das der Wolle chemisch ähnlich, aber morphologisch vollständig verschieden von ihr ist, die gleichen Unterschiede zeigt. Auch physikalische Unzugänglichkeit der kristallinen Bereiche kann diese Beobachtungen nicht erklären, denn Wolle, die in Phenol geschrumpft worden ist, zeigt dieselben Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, obgleich die kristalline Struktur größtenteils zerstört wurde, und die daher großen Molekülen zugänglicher ist (siehe unten).

Bei den Reaktionsprodukten, die durch die beiden Gruppen von Reaktionen hervorgebracht werden, gibt es Unterschiede. So oxydiert Chlor die Disulfid-Bindung in genau der gleichen Weise wie Peressigsäure unter Bildung eines zyklischen Imids, obwohl in diesem Falle eine Anzahl Nebenreaktionen auftreten, die mit Peressigsäure nicht vorkommen (14). Hypochloridlösungen wandeln das Cystin, mit dem sie reagieren, in Lanthion um. Da diese Reaktion in der Kälte

unter Bedingungen erfolgt, unter denen der alkalische Puffer kein Lanthionin erzeugt, muß diese Reaktion dem Hypochlorid und nicht der Alkalität der Lösung allein zugeschrieben werden. Saures Permanganat zerbricht die Disulfid-Bindung unter Bildung eines Moleküls Cysteinsäure, während das andere Schwefelatom als Sulfat, das in Lösung geht, entfernt wird.

Die einzige andere Aminosäure, die durch Oxydationsmittel mit Vorliebe angegriffen wird, ist Tyrosin, und es verhält sich sehr ähnlich wie das Cystin (29). Chlor und unterchlorige Säure vermögen das gesamte Tyrosin zu oxydieren, während Hypochlorid und saures Permanganat nur mit einem Drittel reagieren können. Anders als das Cystin in der Wolle wird das Tyrosin durch alkalisches Permanganat leicht oxydiert, und der Mißerfolg dieses Reagenzes bei der Oxydation des Cystins kann daher nicht durch die Unzugänglichkeit, sondern durch eine der Disulfid-Bindung in der Wolle eigene Reaktionsträgheit ihm gegenüber verschuldet sein. Aus den gleichen Gründen, die im Zusammenhang mit der Reaktionsfähigkeit des Cystins angegeben worden sind, kann die Änderung der Reaktionsfähigkeit des Tyrosins gegenüber Oxydationsmitteln nicht Unterschieden in der Anordnung der Aminosäuren, der morphologischen Struktur der Faser oder den kristallinen und amorphen Bereichen zugeschrieben werden.

Das Tyrosin in der α -Keratinose mit hohem Molekulargewicht wird bevorzugt vor den anderen Aminosäuren durch Chlor oxydiert, während Hypochlorid keine derartige spezifische Wirkung zeigt. In dem Polypeptid mit niedrigem Molekulargewicht, γ -Keratinose, wird das Tyrosin von Chlor und Hypochlorid gleich leicht oxydiert. Es scheint daher so, als ob der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Tyrosins der Anwesenheit zweier Phasen — hochmolekularem und niedermolekularem Peptid — in der Wollfaser zugeschrieben werden kann. Man ist versucht, die Änderung der Reaktionsfähigkeit des Cystins dem gleichen Grunde zuzuschreiben, aber man kann kein unmittelbares Experiment machen, da die beiden Phasen nicht getrennt werden können, ohne die Disulfid-Bindungen zu zerstören. Zudem muß man sich die auffälligen Unterschiede im Verhalten des Tyrosins und des Cystins gegenüber alkalischem Permanganat vor Augen halten, wenn man die Reaktionsfähigkeit des Tyrosins und des Cystins unter einen Hut bringen will.

Zugänglichkeit von Gruppen in der Faser

Viele Versuche wurden unternommen, den Zusammenhang der Größe eines Moleküls und seiner Fähigkeit, die Wollfaser zu durchdringen, zu bestimmen, und einige der früheren Schlußfolgerungen in der Pionierarbeit von Speakman (30) müssen im Lichte späterer Ergebnisse abgeändert werden. Wir konnten zeigen (31), daß Wolle ohne Abbau nach der Methode von Fraenkel-Conrat und Olcott (32) durch wasserfreie Alkohole in Gegenwart katalytischer Mengen an Mineralsäure verestert werden kann. Die Anzahl der reagierenden Karboxylgruppen kann unmittelbar aus der insgesamt wirksamen Basizität der Wolle bestimmt werden. Selbst bei Methylalkohol war die Veresterung nicht vollständig, und bei verschiedenen Alkoholen wurden Grenzwerte erhalten (siehe Tab. 2).

Aus dem Verhältnis der Karboxylgruppen, die von den verschiedenen Alkoholen verestert wurden, kann man ein Bild von der Zugänglichkeit der Wollfaser für Moleküle ver-

Tabelle 2

Verhältnis der Karboxylgruppen, die Molekülen verschiedener Größe zugänglich sind

Alkohol, 0,1 n HCl enthaltend*)	Gesamt- Säuretitel der Wolle (in m Äquiv./ 100 g Wolle)	Verhältnis der der Ver- esterung zu- gängl. Kar- boxylgruppen
Methanol	26	69
Äthanol	36	56
n-Propanol	38	54
Iso-Propanol	70	15
n-Butanol	50	39
Iso-Butanol	65	21
sek.-Butanol	70	15
n-Amylalkohol	65	21
Äthylenglykol	40	51
Glycerin	44	46
1;5-Pentandiol	65	21
Benzylalkohol	72	12
Cetylalkohol in Xylol	72	12
Jodide		
Benzyl **)	51	38
Cetyl ***)	50	39

*) Reaktionsdauer 6 Stunden bei 100° C oder beim Siedepunkt des Alkohols, wenn dieser unter 100° C lag.

**) Ein Phosphatpuffer, der eine Suspension von 5% Benzyljodid enthält. Reaktionsdauer 2 Stunden bei 95° C.

***) Eine 5proz. Lösung in Isopropylalkohol, Reaktionsdauer 2 Stunden bei 70° C.

schiedener Größe erhalten. Führt man die Veresterung mit Alkyl- oder Aryljodiden in quellenden Lösungsmitteln durch, so kann eine beträchtlich größere Anzahl Karboxylgruppen angegriffen werden als mit den entsprechenden Alkoholen, und das ist zweifellos der Tatsache zu verdanken — wie zuerst Speakman (30) erkannte —, daß das quellende Lösungsmittel die Faser öffnet und sie größeren Molekülen zugänglicher macht.

Dinitrofluorbenzol ist in der Proteinchemie zur Bestimmung der freien Aminogruppen in Proteinen angewandt worden (12), und von Middlebrook (33) wurde gezeigt, daß es mit allen Aminogruppen in der Wolle reagiert. Dieses Reagenz reagiert auch mit den Hydroxylgruppen des Tyrosins, und wie bei den Verbindungen, die es mit den Aminogruppen bildet, liefert es Verbindungen, die gegen saure Hydrolyse beständig sind, so daß die reagierende Aminosäure im Hydrolysat als Dinitrobenzol-Derivat vorliegt. Wir finden, daß nur 60 bis 70% des Tyrosins in der Wolle mit diesem Reagenz zu reagieren vermag, da nach einer ausgiebigen Behandlung mit ihm ein Wollhydrolysat etwa 30% freies Tyrosin enthält. In Wolle, die in Phenol geschrumpft worden ist, und deren kristalline Bereiche daher zerstört sind, vermag alles Tyrosin mit Dinitrofluorbenzol zu reagieren. Es ist wohl bekannt, daß globuläres Protein Tyrosingruppen enthält, die gewissen Reagenzien unzugänglich sind, und daß diese Gruppen bei der Denaturierung reaktionsfähig werden. Crammer und Neuberger (34) haben spektroskopisch gezeigt, daß ein großer Teil des Tyrosins im Hühnereiweiß bei einem pH 12 nicht ionisiert, und aus der Gesamtazidität der Wolle kann geschlossen werden (35), daß das Tyrosin bei einem pH 12, wenn alle phenolischen Hydroxylgruppen des Tyrosins und der Tyrosinpeptide vollständig ionisiert worden sind, sich nicht mit Hydroxylionen verbunden hat. Es ist unwahrscheinlich, daß die Seitenketten des Tyrosins in der Wolle dem kleinen Hydroxylion unzugänglich sein sollten, und es scheint wahrscheinlicher, daß die phenolischen Gruppen an Wasserstoffbindungen teilnehmen, wodurch ihr pH ansteigt, so daß sie nicht mehr länger bei einem pH 12 durch Titration erfaßbar sind. Auf Grund der vorliegenden Zeugnisse kann nicht entschieden werden, ob das Fehlen einer Reaktion des Tyrosins mit dem Dinitrofluorbenzol durch Wasserstoffbindungen oder durch physikalische Unzugänglichkeit verschuldet wird.

Die Tatsache, daß die Schrumpfung die für die Reaktion verfügbare Menge so wesentlich ändert, beweist, daß dies eine Erscheinung ist, die verschieden von der bei der Oxydation angetroffenen ist, da der Bruchteil, der durch Hypochlorid nicht oxydiert werden kann, durch die Schrumpfung nicht verändert wird. Es ist interessant, daß eine Lösung von α -Keratoase den gleichen spektroskopischen Effekt zeigt, wie er von Crammer und Neuburger (34) beim Eiweiß gefunden wurde, und daß dieses Material trotz der drastischen, zu seiner Herstellung angewandten chemischen Reaktion sich wie ein natürliches und nicht wie ein denaturiertes Protein verhält.

Die elektrische Wechselwirkung geladener Gruppen

In seinen als klassisch zu betrachtenden Untersuchungen stellt Speakman (36) fest, daß die geladenen Amino- und Karboxylgruppen in der Faser Wechselwirkungen aufeinander ausüben und zu ihrer Festigkeit beitragen. In Gegenwart von Säure werden die Karboxylgruppen ionisiert und können nicht länger mit den Aminogruppen in Wechselwirkung stehen. Der Unterschied im Arbeitsaufwand, um eine Faser in Wasser und in 0,1n-Salzsäure um 30% zu strecken, wird von Speakman als kennzeichnend für diese Wechselwirkung angesehen. Speakman glaubt, daß die Amino- und Karboxylgruppen sich einander direkt gegenüberstehen und sogenannte Salzbindungen bilden. In Anbetracht neuer (37) analytischer Arbeiten und der Tatsache, daß die Reaktionsarbeit bei Quellung sich ändert, ist diese Auffassung wahrscheinlich unrichtig. Alle Tatsachen können einfacher erklärt werden, wenn man eine statistische Verteilung der Amino- und Karboxylgruppen annimmt. Wenn die Gruppen einander unter Bildung definierter Brücken gegenüberständen, würde man nicht erwarten, daß durch Quellung der Beitrag dieser Bindungen zur Faserfestigkeit herabgesetzt würde.

Wenn man jedoch die Salzbindung als eine allgemeine räumliche Wechselwirkung geladener Gruppen auffaßt, kann man einsehen, daß eine Quellung die zwischen ihnen wirkenden Kräfte erniedrigen würde. In Übereinstimmung mit dieser Annahme finden wir (siehe Tab. 3), daß Fasern, deren Quellung durch Zerstörung von Disulfid-Bindungen oder durch Adsorption von Phenol erhöht worden ist, durch Säure in viel ge-

ringerem Maße als gewöhnliche Wolle erweicht werden. In starken Elektrolytlösungen (z. B. Natriumchlorid) wird die Reaktionsarbeit progressiv verringert, obgleich die Säurezusammensetzung natürlich die gleiche ist (siehe Tab. 4).

Tabelle 3
Der Einfluß der Faserquellung auf den Beitrag der „Salzbindungen“ zur Faserfestigkeit

Behandlung, um die Quellung der Faser zu erhöhen	Arbeitsunterschied, der benötigt wird, um die Faser in Wasser bei pH 7 und pH 1 um 30% zu strecken.
Keine	38,0%
20% Cystin mit Peressigsäure oxydiert	20,0%
50% Cystin mit Peressigsäure oxydiert	3,0%
Faser in 3proz. Phenollösung gestreckt	18,0

Tabelle 4
Einfluß der Elektrolytkonzentration der Lösung auf die zum Strecken der Faser bei einem pH 1 und einem pH 7 benötigte Arbeit

Elektrolyt-konzentra-tion d. Lösung	Z. Strecken d. Faser benötigte Arbeit*)	
	in Elektrolytlösung	in Elektrolytlösung + 0,1 n HCl
Keine	98	60
1 n NaCl	97	63
2 n NaCl	101	69
4 n NaCl	105	87
6 n NaCl	109	96

*) Der Wert gibt den Prozentsatz von der zu einer 30proz. Ver Streckung der Faser in destilliertem Wasser benötigten Arbeit an.

Es ist schwer einzusehen, auf welche Weise Salz eine bestimmte Bindung zerstören könnte, wie es Speakman sich vorstellt, aber hohe Salzkonzentrationen in der Faser würden bestimmt die Wechselwirkung geladener Gruppen herabsetzen, indem sie die Helmholtz'sche Doppelschicht zwischen ihnen zusammenbrechen lassen. Daher sind in Abwesenheit von Salz, oder in Gegenwart nur verdünnter Salzlösungen, die Karboxyl- und Amino-Gruppen enger beieinander als die Dicke der Doppelschicht (d. h. weniger als 20 Å) und ziehen sich daher gegenseitig an. In Gegenwart hoher Salzkonzentrationen wird die Doppelschicht auf eine Dicke gleicher Größenordnung wie der durchschnittliche Abstand zwischen Amino- und Karboxylgruppen reduziert. Daher wird auch die Wechselwirkung zwischen ihnen herab-

gesetzt, und, was daraus folgt, der Einfluß der Entladung der Karboxylgruppen durch Verbindung mit Säuren ist kleiner. Diese Vorstellung über den Einfluß konzentrierter Salzlösungen auf die geladenen Gruppen wird durch die neuen Beobachtungen von Speakman und Whewell (38), daß Salz die Wollfasern erweicht, unterstützt. Diese Autoren zeigen, daß der Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und gesättigter Kochsalzlösung zu einer 42proz. Erhöhung der Faserfestigkeit führen sollte, wenn man sie von der ersteren in die zweite Lösung überführt, während die tatsächlich gefundene Erhöhung nur 11% beträgt.

Die makromolekulare Struktur der Wollfaser

Obwohl viele Autoren und besonders Astbury (39) die Bedeutung der Wasserstoffbindungen in der Wollstruktur abgeschätzt haben, waren doch Elöd und Zahn (40) die ersten, die in einer Reihe bemerkenswerter Veröffentlichungen zeigten, daß bei der Zerstörung von Nebenvaleanzbindungen, lediglich durch Formamid und Phenole, sich die Wollfasern zusammenziehen, Veränderungen in ihrer kristallinen Struktur erleiden und fast vollständig durch Enzyme spaltbar werden. Sie schlossen, daß die Kräfte, die die Moleküle zusammenhalten, durch Wasserstoffbindungen hervorgerufen werden, und daß die Disulfid-Bindung in den kristallinen Bereichen eine untergeordnete Rolle spielt und ihren Einfluß größtenteils in der intermizellaren Phase ausübt. Die von Elöd und Zahn verwandten Reagenzien werden von der Wolle kräftig adsorbiert und verursachen große Querquellung bei Zimmertemperatur. Eine irreversible Schrumpfung findet nur bei erhöhter Temperatur statt.

Phenol bricht Wasserstoffbindungen nicht so wirksam auf (z.B. löst es Seide nicht auf). Sein Einfluß auf die Faser ist kompliziert und die Rolle der Wasserstoff-Bindungen in der makromolekularen Struktur der Wolle kann leichter mit starken Lithiumsalzlösungen untersucht werden (18), die in vollkommen reversibler Weise in der Kälte auf die Faser einwirken und die Seide ohne Abbau auflösen. Wenn eine trockene Wollfaser in eine Lösung von 75 g Lithiumbromid in 100 g Wasser getaucht wird, so quillt sie langsam (wenn eine nasse Faser benutzt wird, so besteht die erste und schnelle Reaktion des Lithiumbromids darin, durch einen osmotischen Effekt sie auszutrocknen),

wird zunehmend weicher und zieht sich nach etwa 20 Stunden bei 20°C um ungefähr 15% zusammen. Wenn man sie aus der Salzlösung entfernt und in Wasser taucht, gewinnt sie vollständig ihre ursprüngliche Länge und Festigkeit zurück. Die zur Kontraktion benötigte Zeit ist bei höheren Temperaturen beträchtlich kürzer. Die allmähliche Quellung und Zusammenziehung der Wolle erfolgt nur in konzentrierten Lithiumsalzlösungen (d.h. mehr als 50 g LiBr in 100 ml Lösung), und Lösungen gleicher Konzentration von z. B. Kalium- oder Magnesiumchlorid haben keinen Einfluß. Man nimmt an, daß die Zerstörung der Wasserstoffbindungen in diesen Lösungen durch die hohe Polarisationskraft des unvollständig hydratisierten Lithiumions verursacht wird, das sich mit den polaren Gruppen in der Wolle assoziiert und sie an der Bildung von Wasserstoffbindungen hindert. Speakman (41) fand, daß Fasern, deren Disulfid-Bindungen durch beständigere Bindungen ersetzt worden waren, sich nicht zusammenziehen in Bisulfit-Lösung. Solche Veränderungen beeinflussen jedoch die Zusammenziehung der Fasern in Lithiumbromidlösung nicht (18). Man findet, daß konzentrierte Lithiumbromidlösungen die sogenannte bleibende Veränderung, die man erhält, indem man verstreckte Wollfasern Dampf aussetzt, zu regenerieren vermögen, aber sie sind nicht fähig, die Veränderung rückgängig zu machen, die man erhält, indem man die Disulfidbindungen reduziert und sie in der verstreckten Faser wieder aufbaut. Die Einwirkung des Lithiumbromides auf die Faser ist immer von einer Disorientierung der kristallinen Bereiche begleitet, und das α -Röntgenbild wird in ein nichtorientiertes β -Muster umgewandelt.

Werden mehr als 90% der Disulfid-Bindungen durch Peressigsäure zerstört, so zieht sich die Faser, ohne daß eine Änderung im Röntgenbild stattfindet, zusammen. Man kann diese Zusammenziehung verhindern, wenn man die Disulfid-Bindungen durch beständigere Bindungen ersetzt. Aus diesen Untersuchungen wurde geschlossen, daß Elastizitätsverringerungen, bleibende Veränderungen und Zusammenziehungen entweder durch Reaktionen hervorgerufen werden können, die die Disulfid-Bindungen, wie es von Speakman (41) gezeigt wurde, betreffen, oder durch solche, die die Wasserstoffbindungen, wie Elöd und Zahn (40) annehmen, zerstören. Der letztere Mechanismus ist durch Veränderungen in der kristallinen Phase ge-

kennzeichnet, während Reaktionen, die die Disulfid-Bindung betreffen, die kristalline Anordnung unverändert lassen. Man schloß (18), daß diese Tatsachen durch die Annahme erklärt werden konnten, daß die Faser aus Mizellen aufgebaut ist, die miteinander über die Disulfid-Bindungen verbunden sind, daß jedoch die Moleküle in den Mizellen nur durch Nebenvalenzkräfte zusammengehalten werden, obwohl sie zweidimensionale Cystinbindungen enthalten können. Dieses Bild erhält durch die Fraktionierung der oxydierten Wolle in eine Fraktion mit hohem Molekulargewicht und niedrigem Cystingehalt und in eine Fraktion niedrigen Molekulargewichts und hohen Cystingehalts eine unmittelbare Stütze (17). Man kann schließen, daß die Mizellen aus Polypeptidketten mit dem Molekulargewicht 70 000 aufgebaut sind, die durch Wasserstoffbindungen zweidimensional vernetzt sind, aber durch Wasserstoffbindungen in ihrer Lage festgehalten werden. Diese Moleküle befinden sich normal in der α -Faltung, und die Mizellen enthalten einige kristalline Bereiche, sind aber wahrscheinlich nicht vollständig kristallin. Umgeben sind die Mizellen von einem Zement, der aus Polypeptidketten niedrigen Molekulargewichts und hohen Cystingehalts besteht. Der Zement ist durch die Disulfid-Bindungen, die ihn wahrscheinlich auch chemisch mit den Molekülen der Mizellen verbinden, dreidimensional gebunden. Eine Röntgenaufnahme des Zements nach der Oxydation der Disulfidbindungen zeigt, daß er sich in der β -Konfiguration befindet. Da es im Zement keine kristallinen Bereiche gibt, kann diese β -Phase nicht mit Hilfe der Röntgenstrahlen identifiziert werden, aber Infrarot-Untersuchungen an geschältem Haar (42) weisen auf die Anwesenheit eines kleinen Anteils an Protein in der β -Konfiguration hin. Es wird angenommen, daß dieses Material der Zement ist.

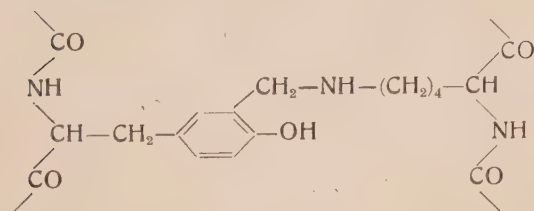
In Übereinstimmung mit diesem Modell ist es auf zwei Wegen möglich, eine Zusammenziehung zu erhalten: 1. Durch Zerstörung der Disulfidbindungen im Zement, dessen Moleküle sich dann wie in Gummi (d. h. durch Temperaturerhöhung wird die Zusammenziehung erleichtert) knäueln und die Mizellen enger zusammendrängen, ohne jedoch ihr kristallines Gefüge zu verändern. 2. Durch Zerstörung der Wasserstoffbindungen in den Mizellmolekülen, die sich dann zusammenknäueln. Dabei tritt die Faserverkürzung und Desorientierung der kristallinen Phase ein. In ähnlicher Weise kann die

Faser in eine gedehnte Form gebracht werden, indem man die Disulfid-Bindungen im Zement zerstört und sie wieder aufbaut, wenn die Faser gestreckt worden ist, oder durch Veränderungen in den Mizellen, die dann von einer entsprechenden Änderung des Röntgenbildes begleitet sind. Bei der Verstreckung der Faser wird die α -Faltung geöffnet, und die Verlängerung ist das Ergebnis der molekularen Entfaltung zur β -Konfiguration. Aus Röntgenaufnahmen kann man erkennen, daß die Umwandlung von α zu β nach 30proz. Dehnung merklich und nach 60proz. anscheinend vollständig ist. Elöd und Zahn (40) zeigten, daß Fasern, deren Disulfid-Bindungen reduziert wurden, die Umwandlung von α nach β nur nach viel stärkerer Dehnung zeigten. Wir beobachteten den gleichen Effekt bei Fasern, deren Disulfid-Bindungen oxydiert wurden. Bei diesen ist die Umwandlung von α nach β selbst nach einer 130proz. (reversiblen) Dehnung nicht vollständig. Es wurde auch auf den stabilisierenden Einfluß der Disulfid-Bindungen auf die α -Faltung hingewiesen, und es ist wahrscheinlich, daß die 5% Cystin in der hochmolekularen Fraktion (d. h. im Mizellenmaterial) zur Beständigkeit der α -Faltung in der Wolle beitragen.

Man ist versucht, die Aufspaltbarkeit des Cystins in zwei Fraktionen wechselnder Reaktionsfähigkeit gegenüber Oxydationsmitteln der räumlichen Lage in den Mizellenbereichen und im Zement zuzuschreiben. Es sollte aber beachtet werden, daß die Chlormoleküle zum Beispiel gleich leicht mit den Mizellen und mit dem Zement reagieren. Dagegen reagiert Hypochlorid mit den Mizellen viel langsamer als mit dem Zement und es oxydiert Aminosäuren anders als das Cystin im Zement, dem es das Cystin in den Mizellen nicht vorzieht. Wie schon dargelegt, gibt es für die Erklärung des Unterschieds in der Reaktionsfähigkeit des Tyrosins einige Stützen, aber beim Cystin muß diese Erklärung als reine Spekulation betrachtet werden.

Es sollte möglich sein festzustellen, in welcher Phase eine chemische Reaktion stattgefunden hat, indem man den Einfluß von Reagenzien, die Wasserstoff- und Disulfid-Bindungen brechen, an solchen Eigenschaften, wie der Zusammenziehung von modifizierten Fasern, untersucht. Wir fanden (43) zum Beispiel, daß Formaldehyd mit Wolle unter sehr milden Bedingungen (d. h. in 1proz. Lösung bei 60° in 30 Minuten)

unter der Bildung von Bindungen zwischen Lysin und Tyrosin reagiert:



Nach dieser Behandlung ist die Alkalilöslichkeit der Wolle auf ein Drittel verringert, und die Fasern hören auf, sich in Bisulfit und Peressigsäure zusammenzuziehen, ziehen sich aber in Lithiumbromidlösungen noch zusammen (siehe Tab. 5). Das würde anzeigen, daß die neuen Bindungen im Zement und nicht in den Mizellen gebildet worden sind. Wolle, deren Karboxylgruppen verestert wurden, zeigt in Bisulfit eine verringerte Zusammenziehung, aber in Lithiumbromid bleibt die Zusammenziehung unverändert (siehe Tab. 5). Dies legt es nahe, daß die Zusammenziehung des Zements, wenn einmal seine Disulfid-Bindungen zusammengebrochen sind, durch eine Änderung der Zahl seiner geladenen Gruppen verringert worden ist [vgl. Kuhn und Katchalsky (44)], aber daß das Verhalten der Mizellen nicht berührt wurde.

Tabelle 5

Einfluß chemischer Veränderungen auf die Zusammenziehung von Wollfasern in Lösungen von Lithiumbromid und Bisulfit

Behandlung der Wollfaser	Zusammenziehung in	
	Lithiumbromidlösung (18)	Bisulfitlösung (41)
Keine	14	28
0,1 proz. HCHO; 60° C; 30 min.	14	10
0,3 proz. HCHO; 60° C; 30 min.	13	3
Mit Epichlorhydrin verestert	16	4
Mit Methylalkohol verestert	15	18
Azetyliert mit Essigsäureanhydrid	12	30

Astbury und Woods (20) haben 1933 in ihrer klassischen Veröffentlichung auf Grund mechanischer Beweise angenommen, daß die morphologischen Zellen in der Wollfaser aus drei Phasen bestehen, einer Mizelle, einem intermizellaren Zement und einer dün-

nen, die Mizellen umgebenden Haut. Eine direkte chemische Stütze dieser Annahme bildet die in dieser Veröffentlichung beschriebene chemische Trennung der Wolle in drei Fraktionen. Die einzige Abänderung, die an dieser Annahme vorgenommen werden muß, ist die, daß die dünne Haut nicht jede einzelne Mizelle, sondern die ganze Rinde der Faser umgibt. Elöd (45) nahm eine mizellare Struktur an und unterstrich die Bedeutung der Wasserstoffbindungen in der Mizelle. Er nahm an, daß die Disulfid-Bindungen in einer Anzahl verschiedener Art und Weisen in die Faser eingebaut sind, und daß nicht alle in gleicher Weise zu den mechanischen Eigenschaften der Faser beitragen. Das in dieser Veröffentlichung vorgeschlagene Bild der makromolekularen Struktur kann als eine Erweiterung und Synthese dieser beiden Theorien aufgefaßt werden.

Zusammenfassung

1. Bei der Oxydation der Disulfid-Bindungen mit Peressigsäure können 90% der Wollfaser in Lösung gebracht werden ohne Abbau der Hauptketten. Der unlösliche Anteil ist die „Zwischenmembran“ von Elöd und Zahn. Der lösliche Anteil besteht im wesentlichen aus zwei Bestandteilen: α -Keratose vom Molekulargewicht ca. 70 000 und γ -Keratose mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4500.

2. α -Keratose liefert ein Röntgenbild, das typisch ist für Proteine in der α -Faltung, und sie kann in Fasern hergestellt werden, deren Röntgenbild fast identisch mit dem der natürlichen Wolle ist. In Lösung besteht das α -Keratin als kugeliges Molekül. γ -Keratose befindet sich in der β -Konfiguration. Es wird gezeigt, daß in den hergestellten Präparaten die α -Faltung viel weniger beständig ist als in der natürlichen Wollfaser, und es wird geschlossen, daß die Disulfid-Bindung substantiell zu der Beständigkeit der α -Faltung beiträgt.

3. Es wird gezeigt, daß die α -Keratose in ein Protein umgewandelt werden kann, das ein β -Röntgenbild liefert, und daß sie in dieser Form wesentlich schlechter löslich ist. Löst sie sich aber, so sind ihre Moleküle nicht mehr kugelig. Die von Bamford, Hånby und Happy (23) für die α -Faltung vorgeschlagene Struktur kann diese Veränderungen erklären.

4. Bei der Oxydation der Disulfid-Bindung verhindern sterische Faktoren die Bildung von zwei Cysteinsäuregruppen und das folgende heterocyclische Imid wird gebildet:



Dieses Imid wird durch Alkali zersetzt und ergibt ein Sulfonamid, das gegen die normale Proteinhydrolyse beständig ist, aber unter strengen Bedingungen hydrolysiert werden kann. Es ergibt sich aus diesen Experimenten, daß das Cystin in der Wolle mit jeder Aminosäure kombiniert wird.

5. 75 % des Cystins und 70 % des Tyrosins in der Wolle reagieren nicht mit Hypochlorid und saurem Permanganat, obwohl das gesamte Cystin und Tyrosin durch Chlor oxydiert wird. Es wurde angenommen, daß diese Unterschiede durch Konkurrenzreaktionen des Hypochlorits mit der niedermolekularen Phase, der γ -Keratoase, verursacht werden.

6. Das Verhältnis der Karboxylgruppen, die von verschiedenen Alkoholen verestert werden können, hängt von deren Größe ab, und die Karboxylgruppen sind selbst dem kleinen Molekül des Methylalkohols nicht alle zugänglich. Nur 60–70% des Tyrosins sind dem Dinitrofluorbenzol zugänglich, obgleich alles Tyrosin diesem Reagenz zugänglich wird; nachdem die Wollfaser durch Zusammenziehung in Phenol desorientiert worden ist.

7. Es wurde ein Modell der makromolekularen Struktur der Wolle vorgeschlagen, das die Theorien von Astbury und Woods (20) und von Elöd (45) einschließt.

Literaturverzeichnis

- 1) Elöd, E. u. H. Zahn, *Kolloid-Z.* **108**, 94 (1944).
- 2) Bergmann, M., Deutsches Patent 445, 503 (1925).
- 3) Happey, F. u. W. R. Wormell, *J. Text. Inst.* **40**, T 855 (1949).
- 4) Michaelis, L. u. D. R. Goddard, *J. Biol. Chem.* **106**, 605 (1934); **112**, 361 (1935).
- 5) Lustig, B., A. A. Kondritzer u. D. H. Moore, *Arch. Biochem.* **8**, 57 (1945).
- 6) Olofsson, B. u. N. Gralén, *Proc. 11th International Conference of Chemistry* (London 1947).
- 7) Burkhard, W. H., Deutsches Patent 380, 769.
- 8) Burkhard, W. H., Deutsches Patent 432, 180.
- 9) Das, L. u. J. B. Speakman, *J. Soc. Dyers Colour.* **66**, 583 (1950).
- 10) Schmidt, E. u. K. Braunsdorf, *Ber.* **55**, 1529 (1922).
- 11) Toennies, G. u. R. P. Hommiller, *J. amer. Chem. Soc.* **64**, 3054 (1942).
- 12) Zusammengefaßt von F. Sanger, *Coed. Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* **14**, 153 (1950).
- 13) Alexander, P., R. F. Hudson u. M. Fox, *Biochem. J.* **46**, 27 (1950).
- 13a) Bailey, J. L., *Nature* **164**, 889 (1949).
- 14) Alexander, P., M. Fox u. R. F. Hudson, *Biochem. J.* (im Druck).
- 15) Alexander, P. u. C. Earland, *Text. Res. J.* **20**, 298 (1950); *Mell. Textilber.* **31**, 385 (1950).
- 16) Zahn, H. u. H. Haselmann, *Mell. Textilber.* **31**, 225 (1950).
- 17) Alexander, P. u. C. Earland, *Nature* **166**, 396 (1950).
- 18) Alexander, P., *New York Acad. Sci.* (Febr. 1950), *Symposium on the Growth, Replacement and Types of Hair*; *Mell. Textilber.* **31**, 550 (1950).
- 19) Elöd, E. u. H. Zahn, *Mell. Textilber.* **30**, 27 (1949).
- 20) Astbury, W. T. u. M. J. Woods, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **232 A**, 333 (1933).
- 21) Zahn, H., *Z. Naturforsch.* **2b**, 104 (1947).
- 22) Ambrose, E. J. u. W. B. Hanby, *Nature* **163**, 859 (1949).
- 23) Bamford, C. H., W. B. Hanby u. F. Happy, *Proc. Roy. Soc.* **205 A**, 30 (1951).
- 24) McLelland, E. W., L. A. Warren u. J. H. Jackson, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1582.
- 25) Consden, R. u. A. H. Gordon, *Biochem. J.* **46**, 8 (1950).
- 26) Zusammengefaßt von H. Phillips, *Symposium on Fibrous Proteins*, 39 (Bradford 1946).
- 27) Schöberl, A., *Ber.* **71**, 2361 (1938).
- 28) Bergmann, M. u. K. Slather, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **152**, 189 (1926).
- 29) Alexander, P. u. D. Gough, *Biochem. J.* **48**, 504 (1951).
- 30) Speakman, J. B., *Proc. Roy. Soc.* **132 A**, 167 (1931).
- 31) Alexander, P., D. Carter, C. Earland u. O. E. Ford, *Biochem. J.* (im Druck).
- 32) Fraenkel-Conrat, H. u. H. S. Olcott, *J. Biol. Chem.* **161**, 259 (1945).
- 33) Middlebrook, W. R., *Nature* **164**, 321 (1949).
- 34) Crammer, J. L. u. A. Neuburger, *Biochem. J.* **37**, 302 (1943).
- 35) Schmidt, C. L. A., *The Chemistry of Amino Acids and Proteins* (Springfield 1944).
- 36) Zusammengefaßt von J. B. Speakman, *J. Text. Inst.* **32**, T83 (1941).
- 37) Cockburn, R., B. Drucker u. H. Lindley, *Biochem. J.* **43**, 438 (1948).
- 38) Speakman, J. B. u. E. Whewell, *J. Text. Inst.* **41**, 329 (1950).
- 39) Astbury, W. T., *Trans. Far. Soc.* **36**, 871 (1940).
- 40) Zusammengefaßt von E. Elöd u. H. Zahn in *Mell. Textilber.* **28**, 217, 253, 291 (1947).
- 41) Speakman, J. B., *J. Text. Inst.* **38**, T 102 (1947).
- 42) Elliott, A., persönliche Mitteilung.
- 43) Alexander, P., D. Carter u. K. G. Johnson, *Biochem. J.* **48**, 435 (1951).
- 44) Kuhn, W. u. A. Katchalsky, *Nature* **165**, 514 (1950).
- 45) Elöd, E., *Kolloid-Z.* **96**, 284 (1941).

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Rhodiaceata A.-G. Freiburg i. Br.

Die Verfeinerung des Wannenmodells der Zellulose (Zur Frage der Zellulose-Modifikationen II)

Von A. Sippel

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Februar 1951)

In einer vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ ist gezeigt worden, daß auch die Wannenform der Zellulose für die Auswertung von Röntgendiagrammen in Betracht gezogen werden kann, da die Wannenform periodisch und spannungsfrei angeordnet werden kann.

Auf eine solche Möglichkeit hat übrigens schon früher P. H. Hermans²⁾ aufmerksam gemacht, wenn er auch der Sesselform durchaus den Vorzug gibt.

Es soll keineswegs verkannt werden, daß für die Sesselform der Zellulose starke Argumente vorliegen, weshalb fast alle Autoren, seitdem die Aufklärung der chemischen Konstitution der Zellulose durch W. N. Haworth³⁾ u. K. Freudenberg⁴⁾ zum Abschluß gebracht worden ist, die Frage nach der räumlichen Anordnung [Konstellation⁵⁾; conformation] der Zellulose mehr oder weniger entschieden zugunsten der Sesselform beantwortet haben. Ferner nähern sich die zur Deutung der Röntgendiagramme vorgeschlagenen Zellulosemodelle mehr der Sesselform als der Wannenform, auch wenn diese Alternative dabei gar nicht gestellt wurde. Praktisch führte dies dazu, daß die Wannenform allmählich aus der Literatur auszusterben drohte, ohne daß sie eigentlich endgültig widerlegt worden ist.

Wäre die Übereinstimmung der Röntgendiagramme mit den zu ihrer Deutung benutzten Modellen restlos, so könnte auch die Wannenform als erledigt gelten. Da eine solche eindeutige Übereinstimmung aber nicht besteht⁶⁾, muß eine endgültige Entscheidung gesucht werden.

Es muß eingeräumt werden, daß die Diskrepanz zwischen der Länge des aus Stuart-Leyboldschen Kalotten (Vergrößerung 1:1,5·10³) erbauten gestreckten Modells

und der röntgenographisch ermittelten Länge von 10,3 Å kein entscheidendes Argument gegen die Sesselform abgibt, zumal aus der Arbeit von G. Briegleb⁷⁾ hervorgehen dürfte, daß es bei Annahme der Briegleb'schen Kalotten-Abmessungen nicht schwer sein wird, die richtige Periode von 10,3 Å bei der Sesselform der Zellulose auch ohne stärkere Winklung der Sechsring-Ebenen zuwege zu bringen.

Der naheliegende Einwand gegen die Wannenform, daß diese unendlich viele Konstellationen annehmen könne, die alle energetisch gleichwertig seien, dürfte dagegen nur für gasförmige und allenfalls gelöste Moleküle zutreffen.

Soweit es sich dagegen um den kristallinen Zustand handelt, werden wohl infolge der gegenseitigen Beeinflussung benachbarter Makromoleküle bzw. Makromolekülpartien gewisse Konstellationen energetisch bevorzugt sein. Freilich sind wir nicht in der Lage, durch Berechnungen die bevorzugte Konstellation zu finden, sondern sind darauf angewiesen, durch Probieren anhand von Molekülmodellen diejenigen Konstellationen herauszufinden, welche erstens gestatten, das Makromolekül periodisch anzuordnen und zweitens, die richtige Periode von 10,3 Å einzuhalten. Diese beiden Auswahlbedingungen sind aber wahrscheinlich auch nicht streng genug, um die Molekülmodelle ganz eindeutig festzulegen, wie weiter unten gezeigt wird. Immerhin aber scheinen sie auszureichen, um zwei Haupttypen von Wannenmodellen festzulegen. Man wird dann vielleicht in der Lage sein durch Auswertung der röntgenographischen Daten anhand der hauptsächlich infrage kommenden Modelle zu entscheiden, ob diese Daten besser zur Sesselform oder zur Wannenform passen.

Es wurde in der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ gezeigt, daß man sehr leicht beim Aufbau eines Stuart-Modells zur periodischen Anordnung der Wannenform gelangen kann. Man hat nur darauf zu achten, daß diejenigen Anschlußflächen der beiden ge-

¹⁾ Sippel, A., Kolloid-Z. **119**, 42 (1950)

²⁾ Hermans, P. H., Kolloid-Z. **102**, 169 u. insbes. 172 (1943)

³⁾ Haworth, W. N., Helv. chim. Acta **11**, 534 (1928)

⁴⁾ Freudenberg, K. und E. Braun, Ann. **460**, 288 (1928); **461**, 130 (1928)

⁵⁾ Siehe F. Ebel in K. Freudenberg, Stereochemie, 533, 825 ff. (Leipzig und Wien 1933)

⁶⁾ Siehe H. Kießig, Z. physik. Chem. **43 B**, 79 (1939)

⁷⁾ Briegleb, G., Fortschr. chem. Forsch. **1**, 642 (1950)

genüberliegenden Kohlenstoff-Tetraeder im Sechs-Ring des Grundmoleküls aufeinander senkrecht stehen, welche an ätherische Sauerstoff-Atome angrenzen, welche je zwei Grundmoleküle verbinden. Man kann dies auch so ausdrücken: die entsprechenden Valenzen sollen aufeinander senkrecht stehen.

Beim Aufbau der Molekülmodelle wurde nun festgestellt⁸⁾, daß es zwei Möglichkeiten gibt, die betreffenden Tetraederflächen zueinander senkrecht anzuordnen, und daß es demzufolge auch zwei periodische Wannenformen der Zellulose geben muß. Die zweite Wannenform würde mit der ersten identisch sein, wenn der Sechsring des Grundmoleküls aus lauter gleichen Atomen bestünde, also keinen Ring-Sauerstoff enthielte und die Substituenten alle gleichartig wären. Es wird bewußt von einer dritten Form der Zellulose abgesehen, die sich dadurch ergeben würde, daß man Grundmoleküle der ersten und der zweiten Wannenform regelmäßig miteinander abwechseln läßt.

Im Fall der Sesselform ist übrigens eine in ähnlicher Weise aus der Kombination zweier verschiedener Anordnungen im Grundmolekül hervorgehende zweite Form sterisch an der Möglichkeit periodischer Anordnung gehindert.

Die beiden Wannenformen der Zellulose sind in den Abb. 1—6 von verschiedenen Seiten photographisch festgehalten, während die jeweiligen Sechsringe in den Abb. 7 und 8 dargestellt sind. In Abb. 9 deuten die Pfeile die Richtungen an, in welchen der Sechsring verdreht werden muß, um zu den beiden Wannenformen zu gelangen.

Die Abb. 10 und 11 zeigen die Rümpfe der Zellobioseeeinheiten in den beiden Wannenformen. Man ersieht aus den Lichtbildern, daß die zweite Wannenform der Zellulose etwas weniger sperrig ist als die in der vorausgegangenen Mitteilung beschriebene erste Wannenform, und daß sie daher gewissermaßen einen Übergang zur Sesselform darstellt.

Es ist bereits in der ersten Mitteilung¹⁾ darauf hingewiesen worden, daß das dort beschriebene Wannenmodell der Zellulose noch etwas modifiziert werden muß, damit sich die röntgenographisch beobachtete Periode von 10,3 ÅE (Länge der Zellobiose) ergibt. Die erforderliche Abänderung erhält man in der Weise, daß man von der Forderung, daß die oben erwähnten Tetraeder-



Abb. 1 Erste Wannenform der Zellulose von vorne



Abb. 2 Erste Wannenform der Zellulose von hinten

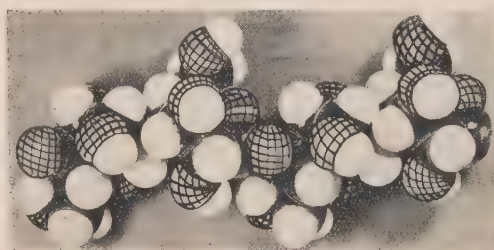


Abb. 3 Erste Wannenform der Zellulose von oben

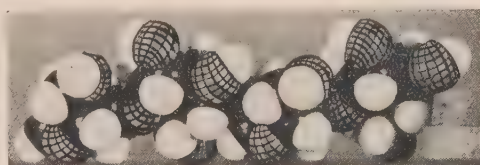


Abb. 4 Zweite Wannenform der Zellulose von vorne

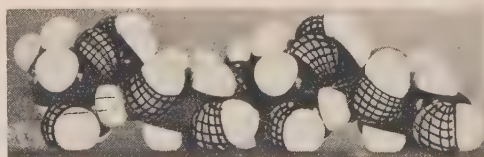


Abb. 5 Zweite Wannenform der Zellulose von hinten



Abb. 6 Zweite Wannenform der Zellulose von oben

⁸⁾ Diese Feststellung wurde von Frl. L. Keil gemacht

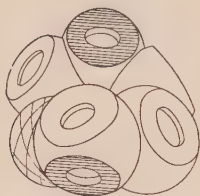


Abb. 7 Sechsring der ersten Wannenform der Zellulose

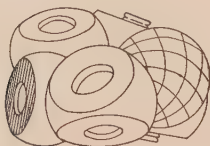


Abb. 8 Sechsring der zweiten Wannenform der Zellulose

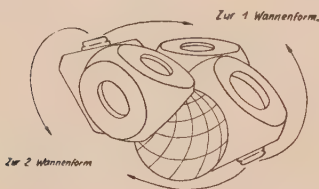


Abb. 9 Die Bildung der beiden Wannenformen durch Verdrehung

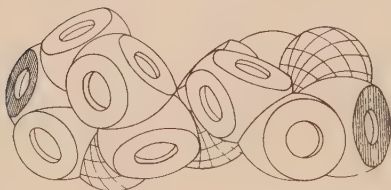


Abb. 10 Rumpf der Zellobioseeinheit in der ersten Wannenform



Abb. 11 Rumpf der Zellobioseeinheit in der zweiten Wannenform

Flächen genau senkrecht aufeinander stehen sollen, soweit abgeht, als nötig ist, um die richtige Länge der Zellobiose zu erhalten. Abb. 12 zeigt, daß bei der Benutzung senkrecht aufeinander stehender Tetraeder-Flächen zwangsläufig die Voraussetzung für Periodizität im Aufbau des Moleküls sich ergeben muß. In dieser Abbildung wird der Sechsring des Grundmoleküls durch ein

Quadrat dargestellt, dessen stark ausgezogene Seiten die oben erwähnten Tetraederflächen bedeuten, während die zwischen den Quadraten befindlichen schraffierten Sektoren die Sauerstoffatome symbolisieren, welche die Sechsringe miteinander verknüpfen.

□ bzw. ◇ Sechsring ▷ Äthersauerstoff



Abb. 12 u. 13 Schematische Darstellung der Aneinanderreihung der Sechsringe

Aus Abb. 13 ersieht man aber, daß grundsätzlich dieselbe Periodizität ermöglicht wird, wenn statt der Quadrate Rhomben benutzt werden. Hieraus folgt, daß die Forderung, daß die genannten Tetraederflächen senkrecht aufeinander stehen sollen, zwar sehr zweckmäßig ist um die periodischen Wannenmodelle aufzufinden, daß sie aber keine notwendige Bedingung ist. Die in Abb. 1—6 dargestellten Modelle, die auf die der Periode von $10,3 \text{ \AA}$ entsprechende Länge gestreckt sind, weichen auf jeden Fall von der senkrechten Lage der genannten Tetraederflächen bzw. der entsprechenden „Valenzstriche“ um einen gewissen, wenn auch nicht sehr erheblichen Betrag ab.

Es muß dabei besonders bemerkt werden, daß zum Aufbau der Zellulosemodelle die Stuart-Leyboldschen Kalotten benutzt wurden, welche im Maßstab $1:1,5 \cdot 10^8$ hergestellt sind. An diesen Kalotten wurden neuerdings von G. Briegleb erhebliche Verbesserungen angebracht (s. oben), und zwar ist nach Briegleb die Stuart-Leyboldsche aliphatische Kohlenstoff-Kalotte zu groß, während die Kalotte des ätherischen Sauerstoffs als im wesentlichen richtig angesehen wird. Demzufolge ist der aus den Stuart-Leybold-Modellen folgende Abstand zwischen zwei aliphatischen Kohlenstoffzentren von $1,75 \text{ \AA}$ zu groß und durch den Betrag $1,54 \text{ \AA}$ zu ersetzen, während sich für den Abstand zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atom keine so erheblichen Änderungen zu ergeben scheinen.

Die Abbildungen 1—6 zeigen die beiden Wannenmodelle der Zellulose aufgebaut mit einer Länge von $10,3 \cdot 1,5 \text{ cm}$. Möglicherweise werden nach Briegleb aufgebaute Molekül-Modelle eine noch etwas gestrecktere Form haben. Vielleicht werden aber auch die von uns benutzten Stuart-Leyboldschen Modelle schon genügen, um die Frage zu prüfen, ob die röntgenographischen Befunde sich mit einem der beiden Wannen-Modelle vereinbaren lassen.

Die Raumkoordinaten der einzelnen Atome der oben genannten Wannenmodelle werden in einer folgenden Mitteilung bekannt gegeben werden.

Wie aus der Veröffentlichung von E. Schiebold [Kolloid-Z. 108, 248 (1944)] hervorgeht, hat sich dieser Autor schon sehr eingehend mit der Struktur der Zellulose befaßt und damals bereits die Veröffentlichung neuer Modelle sowohl der Sesselform wie der Wannenform der Zellulose für einen zweiten Beitrag angekündigt, der leider durch die Kriegseinwirkungen verloren gegangen ist, so daß es z. Zt. nicht möglich ist, festzustellen, ob er damals schon bezüg-

lich der Wannenform zu ähnlichen oder anderen Resultaten gekommen war.

Es wäre sehr zu begrüßen, wenn Schiebold die Möglichkeit hätte, seine Modelle zu rekonstruieren.

Der Verfasser spricht Frl. L. Keil und Frl. E. Handschuh für ihre Mitwirkung seinen besonderen Dank aus.

Zusammenfassung

Das in dieser Zeitschr. 119, 42 (1950) zur röntgenographischen Prüfung vorgeschlagene Wannenmodell der Zellulose wird so modifiziert, daß die Länge der Zellobioseinheit 10,3 Å erreicht. Es gibt noch eine zweite Hauptform des Wannenmodells.

Aus dem Institut für Techn. Physik der Universität Mailand und aus dem Institut für Techn. Physik der T. H. Mailand

Über die Doppelbrechung künstlicher Fasern

Von G. Bozza und E. Bonauguri

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. November 1950)

1. Einleitung und Methode der Messungen

Künstliche Fasern zeigen, wie auch Naturfasern, meist eine optische Anisotropie. Die Stärke der Doppelbrechung kann mittels der Beziehung:

$$n_{\gamma} - n_{\alpha} = \frac{\alpha \cdot \lambda}{d \cdot 180} \quad (1)$$

berechnet werden.

Hierin sind n_{γ} , n_{α} der maximale und der minimale Index im Querschnitt der Faser senkrecht zur Faserachse; λ ist die Wellenlänge ($\lambda = 550 \text{ m}\mu$), d die Dicke der Faser, d.h. die Strecke des Lichtstrahles; α die Differenz der Phase, die die Faser im polarisierten Strahl erzeugt.

Mit einem mit einigen Abänderungen versehenen Mikroskop Z-Galileo wurde die Messung des Winkels α ausgeführt, und zwar nach der Methode von Sénarmont mit Glimmerscheibe. Diese erzeugt eine Phasendifferenz von $1/4$ der mittleren Wellenlänge ($\lambda = 550 \text{ m}\mu$). Nach Einstellung der Polarisationsrichtung in der Weise, daß die Richtung der großen Achse der Ellipse des Glimmers parallel zur Polarisationsebene des Analysators liegt, wird die zu untersuchende Faser möglichst gerade, aber unter Vermeidung jeglicher Spannung in die Diagonale zwischen Polarisator und Glimmerebene gelegt. Ihre große Achse (α -Achse), d.h. die Faserachse, bildet somit einen Winkel von 45° mit der Polarisationsebene des Polarisators und des Analysators.

Bei richtiger mit großer Sorgfalt gesuchter Stellung erscheint die Faser ohne Glimmerplättchen

bei monochromatischem Licht dunkel. Führt man das Glimmerplättchen ein, so erscheint sie hell. Dreht man nun den Analysator im Uhrzeigersinn, bis die Faser dunkel ist, so ist der abgelesene Winkel der Winkel α der Gl. (1). Bei Verwendung weißen Lichts, das bei so dünnen Fasern vorzuziehen ist, entspricht die Dunkelheit des Objekts dem Übergang von dunkelblau nach dunkelgrau.

Anwendung doppelbrechender Platten ist nicht erforderlich, da bei den geringen Dicken der Fasern und ihrer geringen Doppelbrechung keine Gangunterschiede von mehr als 2λ auftreten.

Wenn man die Fasern als Kreiszylinder betrachtet, wächst die Doppelbrechung bzw. der optische Gangunterschied vom Faser Rand bis zur Faserachse. Da die Form aber nicht regelmäßig ist, muß man mehrere Messungen des Winkels α und der Faserbreite längs der Faser ausführen. Mit der Annahme, daß der Mittelwert der Breitenmessung dem Mittelwert des Durchmessers entspricht, erhält man aus mehreren Messungen brauchbare Mittelwerte.

Wie die weiteren Überlegungen zeigen werden, sind die Rechnungen schon dann reichlich kompliziert, vor allem, falls die Fasern keinen kreisförmigen Querschnitt haben und die Doppelbrechung von der Mitte nach dem Rande variiert, wenn zunächst vorausgesetzt wird, daß das Licht beim Eintritt in die Faser keine Brechung erfährt. Man muß also, um die Experimente mit den zu entwickelnden Formeln auswerten zu können, die Zylinderlinsenwirkung der Faser experimen-

¹ Ambrohn-Frey, Polarisationsmikroskop, (Leipzig 1926); H. de Sénarmont, Ann. Chim. Phys. 73, 337 (1840).

tell ausschließen. Dies ist möglich, indem man die Objekte in eine Flüssigkeit vom gleichen Index wie das Fasermaterial einbettet.

Da streng genommen das Fasermaterial zwei verschiedene Brechungsindizes (parallel und senkrecht zur Faserrichtung) besitzt, ist dies nie vollständig erreichbar. Es zeigt sich aber, daß praktisch die Wahl einer Immersionsflüssigkeit derart ausreicht, daß deren Brechungsindex zwischen den beiden Hauptbrechungsindizes des Fasermaterials liegt.

Bei der Auswahl dieser Flüssigkeit ist aber weiter zu bedenken, daß sie das Fasermaterial nicht quellen darf. Bei teilweise kristallinem Material mit zwischenliegenden amorphen Bereichen oder gar Hohlräumen würde nämlich derjenige Anteil der Doppelbrechung, der auf Wiener'scher Formdoppelbrechung beruht, geändert oder auch in speziellem Fall zum Verschwinden gebracht werden*). Untersuchungen dieser Art könnten zwar weitere interessante Einzelheiten ergeben, doch kam es zunächst darauf an, eine Methode zu entwickeln, mit der man, auch bei unrunder Fasern, die Variation der Gesamt-Doppelbrechung über den Querschnitt ermitteln kann, und dies in ausgewählten Beispielen durchzuführen.

Wir haben also Alkohole, Glyzerin, Wasser oder ähnliche Flüssigkeiten für Immersionszwecke ausgeschieden, Geraniol ($n_D = 1,54$), Anisöl ($n_D = 1,5495$ bei 20°C), Bromoform ($n_D = 1,60$), Canadabalsam ($n_D = 1,53$) geprüft und für die Messungen durchweg Anisöl angewendet, dessen Brechungsindex zwischen jenen der vollorientierten Zellulose ($n_a = 1,599$, $n_\gamma = 1,532$) liegt.

2. Fehlerrechnung für kreisrunde Fasern

Die Bildung eines Mittelwertes aus einer großen Anzahl von Messungen der Faserbreite d und des Winkels α ist nur unter der Voraussetzung möglich, daß der Mittelwert der Breitenmessung im Mikroskop auch den Mittelwert des Faserdurchmessers wiedergibt. Das trifft zweifellos zu für Fasern mit kreisrundem Querschnitt. Ist dies nicht

*) Man muß hierbei annehmen, daß die amorphen Bereiche allein, zum mindestens aber anders quellen als die Kristallite und damit ihr Brechungsindex sich anders ändert, so daß bei geeigneter Flüssigkeit (Imbibitionsmittel) beide Indizes gleich werden. Damit würde die Wiener'sche Stäbchendoppelbrechung verschwinden und nur die Eigendoppelbrechung übrig bleiben.

der Fall, so müßte man die Fehler berechnen. Eine solche Rechnung ist aber unmöglich, wenn es sich um ganz unregelmäßige Querschnittsformen handelt, aber im Fall der von uns untersuchten Fasern handelt es sich durchweg um runde oder etwas elliptische Formen.

Der Fehler für einen elliptischen Querschnitt kann ohne allzu große Schwierigkeit errechnet werden.

Für eine Ellipse mit den Halbachsen a und b ist $r_m = \sqrt{a \cdot b}$ der wirkliche mittlere Radius, d. h. der Radius des Kreises, der flächengleich mit der Ellipse ist.

Werden die Achsen der Ellipse um den Winkel ϑ gedreht, so wird die Ellipsengleichung:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \text{ zu: } Ax'^2 + By'^2 + Cx'y' - D = 0, \quad (2)$$

worin $A = b^2 \cdot \cos^2 \vartheta + a^2 \cdot \sin^2 \vartheta$, $B = b^2 \cdot \sin^2 \vartheta + a^2 \cdot \cos^2 \vartheta$, $C = 2(a^2 - b^2) \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta$, $D = a^2 b^2$ ist.

Ziehen wir jetzt durch die Ellipse die Gerade $x' = m$, so erhalten wir 2 Schnittpunkte mit einem Abstand:

$$y_1' - y_2' = 2 \sqrt{m^2 \left(\frac{C}{4AB} - \frac{A}{B} \right) + \frac{D}{B}} \quad (3)$$

Dieser Abstand ist der optische Weg des Strahls, der den Winkel ϑ mit der Achse der Querschnitts-ellipse bildet.

Für $y_1' - y_2' = 0$ tangiert der Strahl die Ellipse, und es gilt

$$m = \pm 2 \sqrt{\frac{DB}{4AB - C^2}} = \pm \sqrt{b^2 \cdot \sin^2 \vartheta + a^2 \cdot \cos^2 \vartheta} = \pm \sqrt{B} = m_0, \quad (4)$$

wobei m_0 die halbe Breite der Faser in der Richtung ϑ ist.

Setzt man nun m als Bruch von m_0 , also $m = \beta m_0$ und berechnet den optischen Weg, so erhält man:

$$y_1' - y_2' = 2 \sqrt{\beta^2 m_0^2 \left(\frac{C^2}{4AB} - \frac{A}{B} \right) + \frac{D}{B}} = 2 \sqrt{\frac{D}{B} (1 - \beta^2)}$$

oder:

$$y_1' - y_2' = \frac{2ab\sqrt{1 - \beta^2}}{\sqrt{b^2 \cdot \sin^2 \vartheta + a^2 \cdot \cos^2 \vartheta}} \quad (3')$$

Führt man die Exzentrizität der Ellipse $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$ ein, so erhalten die Gl. (4) und (3') die Form:

$$m = \pm a \sqrt{1 - e^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \quad (4')$$

$$y_1' - y_2' = \frac{2b\sqrt{1 - \beta^2}}{\sqrt{1 - e^2 \cdot \sin^2 \vartheta}} \quad (3'')$$

Wir denken uns nun ϑ statistisch verändert und die Messungen von m_0 , sowie $y_1' - y_2'$ bei dem gleichen Teil β von m_0 ausgeführt, so erhält man als Mittelwerte:

$$m_0 = \frac{2}{\pi} a \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - e^2 \cdot \sin^2 \vartheta} d\vartheta,$$

$$\overline{y_1' - y_2'} = \frac{2}{\pi} \cdot 2b \sqrt{1 - \beta^2} \int_0^{\pi/2} \frac{d\vartheta}{\sqrt{1 - e^2 \cdot \sin^2 \vartheta}}$$

oder:

$$\overline{m_0} = \frac{2a}{\pi} E(e), \tag{5}$$

$$\overline{y_1' - y_2'} = \frac{4b}{\pi} \sqrt{1 - \beta^2} K(e). \tag{6}$$

Hierin sind $E(e)$, $K(e)$ die vollständigen elliptischen Integrale zweiter und erster Art nach Legendre.

Diese Werte sind nun zu vergleichen mit denen des äquivalenten kreisförmigen Querschnitts:

$$r_0 = \sqrt{ab}, \quad (y_1 - y_2)_0 = 2\sqrt{ab} \sqrt{1 - \beta^2}.$$

Die gemessenen Mittelwerte verhalten sich danach zu den Werten für kreisförmigen Querschnitt:

$$\frac{\overline{m_0}}{r_0} = \frac{2E}{\pi(1 - e^2)^{\frac{1}{4}}}, \quad \frac{\overline{y_1' - y_2'}}{(y_1 - y_2)_0} = \frac{2(1 - e^2)^{\frac{1}{4}} \cdot K}{\pi}. \tag{7}$$

Setzt man $e = \sin \alpha$, so erhält man die in Tab. 1 dargestellten Werte für die verschiedenen α :

Tabelle 1

α°	e	E	K	$\frac{b}{a}$	$\frac{1}{(1 - e^2)^{\frac{1}{4}}}$	$\frac{m_0}{r_0}$	$\frac{\overline{y_1' - y_2'}}{(y_1 - y_2)_0}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{m_0}{r_0} + \frac{y_1' - y_2'}{(y_1 - y_2)_0} \right)$	$\frac{bK}{aE}$
0	0,	1,5708	1,5708	1,0000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	0,08716	1,5678	1,5738	0,9962	0,998	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,17365	1,5589	1,5828	0,9848	0,992	1,000	1,000	1,000	1,000
15	0,25882	1,5442	1,5981	0,9659	0,977	1,000	0,999	1,000	0,999
20	0,34202	1,5238	1,6200	0,9397	0,968	1,001	0,999	1,000	0,998
25	0,42262	1,4981	1,6490	0,9063	0,951	1,002	0,998	1,000	0,996
30	0,50000	1,4675	1,6858	0,8660	0,930	1,004	0,998	1,001	0,994
35	0,57358	1,4323	1,7313	0,8192	0,904	1,009	0,997	1,003	0,988
40	0,64279	1,3931	1,7868	0,7660	0,875	1,014	0,995	1,005	0,981
45	0,70711	1,3506	1,8541	0,7071	0,840	1,024	0,992	1,008	0,968
50	0,7660	1,3055	1,9356	0,6428	0,802	1,036	0,989	1,012	0,955
55	0,8192	1,2587	2,0347	0,5736	0,757	1,057	0,981	1,019	0,929
60	0,8660	1,2111	2,1565	0,5000	0,707	1,089	0,970	1,030	0,889
65	0,9063	1,1638	2,3088	0,4226	0,650	1,139	0,956	1,047	0,840
70	0,9397	1,1184	2,5046	0,3420	0,585	1,216	0,934	1,075	0,769
75	0,9659	1,0764	2,7681	0,2588	0,508	1,347	0,895	1,121	0,665
80	0,9848	1,0401	3,1534	0,1736	0,416	1,591	0,835	1,213	0,525
85	0,9962	1,0127	3,8317	0,0872	0,296	2,180	0,722	1,451	0,330
90	1,0000	1,0000		0,0000	0,000		0,000		0,000

Wie man sieht, ist der Fehler für die Durchmesser größer als für die Lichtweg-Distanzen. Die Fehler sind klein bis zu $\alpha = 45^\circ$ ($e = 0,707$).

Macht man noch eine Bestimmung $y_1' - y_2'$ für $\beta = 0$, also in der Faserachse, so hat man noch einen mittleren (kleineren) Wert des Durchmessers. Der Mittelwert zwischen diesem und dem Wert $2\overline{m_0}$ ist:

$$\frac{2}{\pi} (aE + bK)$$

und das Verhältnis zu $2\sqrt{ab}$ wird das Mittel der vorhergehenden Werte (9. Kolonne der Tabelle); der Fehler ist sehr klein bis $\alpha = 60^\circ$, $e = 0,866$, $b/a = 0,500$.

Wenn aber, wie es bei Doppelbrechungsmessungen der Fall ist, der Beobachtungswert einer dem Lichtweg proportionalen Größe durch den Lichtweg selbst dividiert werden muß, wobei der Dividend der Mittelwerte aus allen Durchgangsmessungen, der Divisor der berechnete Wert des Kreises mit dem Radius m_0 ist, dann ist der Dividend mit einem geringeren, der Divisor mit einem größeren Fehler behaftet. Der Quotientfehler ist geringer, das Verhältnis des Quotienten zu dem, den man für den äquivalenten Kreis erhielte, ist bK/aE , mit den Werten der Kolonne 10. Der Fehler ist klein bis zu $\alpha = 35^\circ$, $e = 0,574$, $b/a = 0,82$.

Kupferkunstseidefäden haben im allgemeinen ziemlich regelmäßige Querschnitte mit fast kreisförmigem oder elliptischem Querschnitt ohne Einschnürungen. Für sie kann man den Grad der Unregelmäßigkeit als Exzentrizität einer Ellipse ausdrücken, indem man mit a und b den größten und kleinsten gemessenen Durchmesser bezeichnet und demnach als Unregelmäßigkeitsgrad setzt.

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$$

Messungen an Kupferkunstseidefasern haben ergeben, daß der Wert der Exzentrizität zwischen 0 und 0,65 mit Mittelwerten um 0,45 und 0,55 herum liegt. Daraus ergibt sich, daß der Fehler größenordnungsmäßig $\pm 0,5\%$ für die Durchmesser und

—0,2% für die Lichtwege, also völlig vernachlässigbar ist und jedenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit an den feinen Fasern liegt.

Im übrigen dienen auch die fortlaufenden Messungen längs der Faser dazu, den Unregelmäßigkeitsgrad abzuschätzen, da man ja dabei auch größte und kleinste Faserdurchmesser erhält.

Ganz anders liegt der Fall bei Fasern mit sehr unregelmäßigem Querschnitt, besonders bei solchen mit Einschnürungen. Sie ergeben so große Fehler, daß die Meßergebnisse illusorisch sind.

Die vorstehenden Überlegungen gelten natürlich nur, wenn die Fasern so auf dem Objektträger aufgebracht sind, daß keine Veränderungen des sichtbaren Durchmessers durch Abplattung infolge Drucks oder durch Quellung bei Verwendung einer ungeeigneten Einbettungsflüssigkeit entstehen. Erstes vermeidet man durch eine Einbettungsflüssigkeit von möglichst hoher Viskosität, das zweite durch geeignete Wahl derselben.

3. Andere, von der Beobachtungsmethode herrührende Fehler

Die Bestimmung des Doppelbrechungsindex, die man erhält, indem man die größte Differenz des Lichtweges durch die Breite der Faser dividiert und diese Messung an zahlreichen Stellen einer Faser vornimmt, erlaubt, den Grad der Orientierung der Kettenmoleküle zur Faserachse abzuschätzen. Damit wird man auch eine Beziehung finden zwischen Doppelbrechung und anderen Faser-eigenschaften wie Festigkeit, Dehnung u. a.

Sehr erwünscht wäre es, die Verteilung der Orientierung über den Faserquerschnitt kennen zu lernen, denn sie wird von der Art der Faserherstellung (Streckspinnen) beeinflusst werden, und ihre Kenntnis würde mancherlei über den Spinnprozeß aussagen können.

Im folgenden Abschnitt wird nun untersucht werden, in welcher Weise man — bei vorausgesetzter achsialer Symmetrie der Faser — aus den Bestimmungen des Doppelbrechungsindex in verschiedenen Abständen von der Faserachse die Verteilung mit wachsendem Radius bestimmen kann.

Die Aufgabe ist einfach, wenn es sich um streng kreiszyindrische Fasern handelt; sie wird einigermaßen kompliziert, wenn dies nicht der Fall ist.

Wie wir schon sagten, muß man Mittelwerte von vielen Beobachtungen nehmen.

Die Beobachtungen am Faserrand sind schwierig, und die Meßunsicherheit wird umso größer, je feiner die Faser ist. Die Verteilung der Lichtwegdifferenz ist gleichzeitig eine Funktion der Doppelbrechung und der Faserdicke. In einer und derselben Distanz von der Achse ändert sich die durchstrahlte Dicke nach Zufall um einen Mittelwert. Wenn die Fehler im Mittel klein sind und die Doppelbrechungsverteilung nur vom Abstand von der Faserachse abhängt, kann man bei Verwendung zahlreicher Messungen den Mittelwert als sehr nahe dem Wert für einen genau kreisförmigen Querschnitt annehmen.

Bei gleichförmiger Verteilung, wenn die Lichtwegdifferenz dem optischen Weg proportional ist, hängen die Fehler von Unregelmäßigkeiten ab — wie oben beschrieben.

Bei ungleichförmiger Verteilung bedarf es besonderer Untersuchungen, die wir im folgenden besprechen:

Zuvor aber seien noch kurz die Fehler, die von der Feinheit der Faser herrühren, skizziert. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Die fehlerhafte Bestimmung des Abstands von der Faserachse. Da die verschiedenen Messungen (in verschiedenen Abständen von der Faserachse) vom Faserrand aus unternommen werden, der also zunächst mit einem Mikrometerteilstrich in Deckung gebracht wird, ist der bei dieser ersten Maßnahme gemachte Fehler derselbe bei allen Messungen an einem und demselben Querschnitt der Faser.

b) Die Unschärfe der Begrenzung der Faser, d. h. der Fehler in der Bestimmung der Faserbreite verursacht Fehler in der Messung der Faserränder.

Die Wirkung dieser Fehler auf die Mittelwerte, auf deren Behandlung wir der Kürze halber verzichten, läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Wenn 1. die Querschnitte nicht stark von der Kreisform abweichen und 2. die Fehler der Dickenmessung und der Abstandsmessung genügend klein sind, ist es möglich, genügend genaue Werte zu erhalten, wenn nur die Zahl der Messungen genügend groß ist.

4. Die Verteilung der Doppelbrechung im Querschnitt der Faser

Wir untersuchen nun die Verteilung des Doppelbrechungsindex.

a) Unter Voraussetzung kreisförmiger Querschnitte und achsialer Symmetrie der Orientierung ist diese nur eine Funktion des Radius. Hat man eine Beziehung zwischen Orientierung und Doppelbrechung, so ist auch diese eine Funktion des Radius.

Ein Lichtstrahl durchsetzt die Faser im Abstand x von der Faserachse (Abb. 1). Der Strahl durchsetzt den äußeren Zylinderring vom Radius r und der Dicke dr . Sein Weg durch diesen Ring ist, da

$$\frac{BD}{CB} = \frac{BO}{BA}, \text{ also } \frac{dh}{dr} = \frac{r}{\sqrt{r^2 - x^2}} \text{ ist:}$$

$$2 dh = \frac{2 r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (8)$$

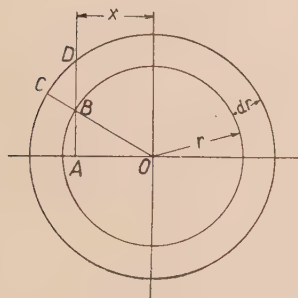


Abb. 1 Zur Berechnung der Lichtwegdifferenz

Ist $\varphi(r)$ die Doppelbrechung in Funktion des Radius, so ist die durch den Zylinder hervorgerufene Lichtwegdifferenz:

$$\frac{2 r \varphi(r) dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (9)$$

Für die Lichtwegdifferenz durch den ganzen Zylinder vom Radius r_0 , also durch die Faser im Abstand x von der Achse ergibt sich:

$$D = 2 \int_x^{r_0} \frac{r \varphi(r) dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (10)$$

Hierbei ist x natürlich der Radius des innersten Rings, welchen der Lichtstrahl tangiert.

In der Annahme, daß $\varphi(r)$ durch ein Polynom der geraden Potenzen von r darstellbar wäre:

$$\varphi(r) = a_0 + a_1 r^2 + a_2 r^4 + \dots + a_n r^{2n} = \sum_i a_i r^{2i} \quad (11)$$

gilt:

$$D = 2 \int_x^{r_0} \frac{\sum_i a_i r^{2i+1}}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (10')$$

oder

$$D = 2 f(x) \sqrt{r^2 - x^2} \quad (12)$$

$f(x)$ wird auch ein Polynom der geraden Potenzen von x :

$$f(x) = \sum_i \alpha_i x^{2i} \quad (13)$$

Man kann ja schreiben:

$$\int \frac{\sum_i a_i r^{2i+1}}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr = \psi(r) \sqrt{r^2 - x^2}, \quad (14)$$

wo $\psi(r)$ ein Polynom der geraden Potenzen von r ist:

$$\psi(r) = \sum_j b_j r^{2j}.$$

Die Ableitung nach r ergibt:

$$\frac{\sum_i a_i r^{2i+1}}{\sqrt{r^2 - x^2}} = \psi'(r) \sqrt{r^2 - x^2} + \frac{r \psi(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}}, \quad (15)$$

$$\sum_i a_i r^{2i+1} = \psi'(r) (r^2 - x^2) + r \psi(r)$$

oder:

$$\sum_i a_i r^{2i+1} = (r^2 - x^2) \sum_j b_j 2j r^{2j-1} + \sum_j b_j r^{2j+1},$$

$$\sum_i a_i r^{2i+1} = \sum_j [(2j+1) b_j - 2(j+1) b_{j+1} \cdot x^2] r^{2j+1}.$$

Indem man die Koeffizienten in den beiden Gliedern der Terme mit gleichen Exponenten gleich setzt, hat man mit

$$a_i = (2i+1) b_i - 2(i+1) b_{i+1} x^2 \quad (16)$$

die Beziehungen zwischen den Koeffizienten a und b .

Weiter erhält man den allgemeinen Ausdruck von b_i als Funktion der a_i und damit die Funktion $\psi(r)$ bei gegebener Funktion φ als:

$$b_i = \sum_{k=1}^{n-i+1} \frac{2^{k-1} (i+1) (i+2) \dots (i+k-1)}{(2i+1) (2i+3) \dots [2i+2(k-1)+1]} a_{i+k-1} x^{2(k-1)}. \quad (17)$$

Wenn $\psi(r) \sqrt{r^2 - x^2}$ zwischen x und r_0 begrenzt wird, also $\psi(r_0) \sqrt{r_0^2 - x^2}$ gilt, so sind $\psi(r_0)$ und $f(x)$ identisch.

Ordnet man die Terme der Funktion $\psi(r_0)$ nach wachsenden Potenzen von x , so ergeben sich die Koeffizienten c_k :

$$c_k = \sum_i^{n-k} \frac{2^k (i+1) (i+2) \dots (i+k)}{(2i+1) (2i+3) \dots (2i+2k-1)} a_{i+k} \cdot r_0^{2i} \quad (18)$$

Bis $n=5$ erhält man für die Koeffizienten c die folgenden Ausdrücke:

$$c_0 = a_0 + \frac{a_1}{3} r_0^2 + \frac{a_2}{5} r_0^4 + \frac{a_3}{7} r_0^6 + \frac{a_4}{9} r_0^8 + \frac{a_5}{11} r_0^{10}$$

$$c_1 = \frac{2}{3} a_1 + \frac{1}{15} a_2 r_0^2 + \frac{6}{35} a_3 r_0^4 + \frac{8}{63} a_4 r_0^6 + \frac{10}{99} a_5 r_0^8$$

$$\begin{aligned}
 c_2 &= \frac{8}{15} a_2 + \frac{8}{35} a_3 r_0^2 + \frac{16}{105} a_4 r_0^4 + \frac{80}{693} a_5 r_0^6 \\
 c_3 &= \frac{16}{35} a_3 + \frac{64}{315} a_4 r_0^2 + \frac{32}{231} a_5 r_0^4 \\
 c_4 &= \frac{128}{315} a_4 + \frac{128}{693} a_5 r_0^2 \\
 c_5 &= \frac{256}{693} a_5.
 \end{aligned} \quad (19)$$

So bekommt man $f(x)$ unter der Voraussetzung, daß $\varphi(r)$ bekannt sei. Experimentell findet man jedoch die Verteilung der Lichtwegdifferenzen im Abstand x , d. h. die Funktion (5). Dividiert man durch $2\sqrt{r_0^2 - x^2}$, so erhält man $f(x)$ und kann die Koeffizienten c berechnen. Um nun die gesuchte Funktion $\varphi(r)$, d. h. die Koeffizienten a zu erhalten, löst man Gl. (18) nach den Koeffizienten a auf: Man erhält nach einigen Umformungen:

$$A_j = c_j - \frac{1}{2} c_{j+1} r_0^2 - \sum_{i=2}^{n-j} \frac{1}{2^i} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2i-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots i} c_{j+i} r_0^{2i} \quad (20)$$

wo $A_j = 1$ für $j = 0$

$$A_j = \frac{1}{2^j} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2j+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots j}$$

für $j \neq 0$ ist.

Die Koeffizienten A_j und die Koeffizienten

$$B_i = \frac{1}{2^i} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2i-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots i}$$

sind für die aufeinander folgenden Werte der Indices i, j :

$i, j =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$A_j =$	1	$\frac{3}{2}$	$\frac{15}{8}$	$\frac{35}{16}$	$\frac{63}{128}$	$\frac{315}{256}$	$\frac{693}{1024}$	$\frac{3003}{2048}$	$\frac{6435}{32768}$	$\frac{109395}{65536}$	$\frac{230945}{262144}$
$B_i =$	--	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{5}{128}$	$\frac{7}{256}$	$\frac{21}{1024}$	$\frac{33}{2048}$	$\frac{429}{32768}$	$\frac{715}{65536}$	$\frac{715}{65536}$	$\frac{2431}{262144}$

So kann man leicht für kreisförmigen Querschnitt aus der Verteilung der Lichtwegdifferenzen über die Faserbreite die Verteilung der Doppelbrechung als Funktion des Faserradius finden.

b) Ist die Faser nicht kreisförmig oder ist sie es zwar, aber mit veränderlichem Radius längs der Faserachse, dann besteht das Problem darin, Querschnitte verschiedener Breite und Lichtwege verschiedener Länge miteinander zu vergleichen.

Man bezieht dann alles auf „reduzierte Abszissen“ $\xi = x/r_0$ und „reduzierte Radien“ $\rho = r/r_0$. Die Untersuchung eines Querschnitts ergibt dann die Lichtwegdifferenz als Funktion von ξ , die man $G(\xi)$ schreibt. Sie hat für $\xi = 0$ den Wert $G(0)$. Man stellt das Verhältnis zwischen $G(\xi)$ und $G(0)$ fest, rechnet für jeden Wert ξ das Mittel dieses Verhältnisses aus den verschiedenen Querschnitten und erhält eine mittlere Funktion

$$F = \left(\frac{G(\xi)}{G(0)} \right) \frac{1}{\sqrt{1 - \xi^2}} \quad (21)$$

vom Typ:

$$F = 1 + C_1 \xi^2 + \dots + C_n \xi^{2n} = 1 + \sum_{i=1}^n C_i \xi^{2i}. \quad (21')$$

Wenn r_0 der Mittelwert der beobachteten Faserbreiten r_0 ist und man

$$\xi = \frac{\bar{x}}{\bar{r}_0} \text{ setzt,}$$

$$\begin{aligned}
 \text{gilt} \quad \left(\frac{G(\xi)}{G(0)} \right) &= F \cdot \sqrt{1 - \xi^2} \\
 &= \frac{\sqrt{\bar{r}_0^2 - \bar{x}^2}}{\bar{r}_0} \left[1 + C_1 \left(\frac{\bar{x}}{\bar{r}_0} \right)^2 + \dots + C_n \left(\frac{\bar{x}}{\bar{r}_0} \right)^{2n} \right].
 \end{aligned}$$

Nach Gl. (12) ergibt sich:

$$\bar{f}(x) = \frac{\bar{G}(0)}{2 \bar{r}_0} \left[1 + \sum_{i=1}^n C_i \left(\frac{\bar{x}}{\bar{r}_0} \right)^{2i} \right]. \quad (22)$$

Setzt man $\bar{D} = \bar{G}(0) \cdot F \cdot \sqrt{1 - \xi^2}$ mit $\bar{G}(0)$ als Mittelwert aller $G(0)$, so hat man sofort:

$$c_i = \frac{\bar{G}(0)}{2 \bar{r}_0} \frac{C_i}{\bar{r}_0^{2i}} \quad (23)$$

$$a_0 = \frac{G(0)}{2 \bar{r}_0} \left(1 - \frac{1}{2} C_1 - \sum_{i=2}^n \frac{1}{2^i} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2i-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots i} C_i \right) \quad (24)$$

$$\begin{aligned}
 a_j &= \frac{G(0)}{2 \bar{r}_0} \cdot \frac{1}{\bar{r}_0^{2j}} \cdot \frac{1}{2^j} \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2j+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots j} \\
 &\cdot \left(C_j - \frac{1}{2} C_{j+1} - \sum_{i=2}^{n-j} \frac{1}{2^i} \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2i-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots i} C_{j+i} \right)
 \end{aligned} \quad (25)$$

woraus:

$$\varphi(r) = \frac{G(0)}{2 \bar{r}_0} \sum_{j=0}^n \frac{a_j}{\bar{r}_0^{2j}} = \frac{G(0)}{2 \bar{r}_0} \sum_{j=0}^n a_j \rho^{2j} \quad (26)$$

Darin ist:

$$a_0 = 1 - \frac{1}{2} C_1 - \sum_{i=2}^n \frac{1}{2^i} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2i-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots i} C_i \quad (27)$$

$$\begin{aligned}
 a_j &= \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2j+1)}{2^j \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots j} \\
 &\cdot \left(C_j - \frac{1}{2} C_{j+1} - \sum_{i=2}^{n-j} \frac{1}{2^i} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2i-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots i} C_{j+i} \right)
 \end{aligned} \quad (28)$$

Wie früher gezeigt wurde, ist der aus der Gleichsetzung des Mittelwerts der gemessenen Durchmesser mit dem äquivalenten Faserdurchmesser entstehende Fehler für Kupferkunstseidefasern vernachlässigbar.

Jetzt ist noch abzuschätzen, welcher Fehler entsteht, wenn man den Mittelwert der gemessenen Lichtwegdifferenz im Abstand ξ gleich setzt mit der Lichtwegdifferenz im gleichen Abstand bei äquivalentem kreisförmigen Querschnitt.

Wie schon gezeigt, ist der Fehler vernachlässigbar, wenn die Doppelbrechung über den Querschnitt konstant, also unabhängig vom Abstand von der Achse ist, weil er einfach dem Fehler in der Länge des durchlaufenen Fasermaterials entspricht.

Wenn aber die Doppelbrechung eine Funktion des Radius ist, hängt die Lichtwegdifferenz im Abstand x von der Achse (mit D bezeichnet) außer von der vom Lichtstrahl durchsetzten Materialdicke auch von der Funktion der Doppelbrechung $\varphi(r)$ ab.

Sind r_1, r_2 die Abstände der Schnittpunkte des Lichtstrahls mit dem Querschnittsrand von dessen Zentrum (Schwerpunkt für einen nicht kreisförmigen Querschnitt), und ist r_0 die Hälfte der gemessenen Breite, so wird man setzen können:

$$r_1 = r_0 + \varepsilon_1, \quad r_2 = r_0 + \varepsilon_2$$

und mit Rücksicht auf (9):

$$\begin{aligned} D &= D_0 + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \left(\frac{\partial D}{\partial r} \right)_{r=r_0} + \frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}{4} \left(\frac{\partial^2 D}{\partial r^2} \right)_{r=r_0} + \dots \\ &= D_0 + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \frac{\varphi(r_0)}{\sqrt{1-\xi^2}} \\ &\quad + \frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}{2} \left(\frac{\varphi'(r_0)}{\sqrt{1-\xi^2}} - \frac{\xi^2 \varphi(r_0)}{r_0 (1-\xi^2)^{3/2}} \right), \quad (29) \end{aligned}$$

wo D_0 der Wert D ist, welcher dem kreisförmigen Querschnitt mit Radius r_0 entspricht.

Für n Messungen ist das Mittel $\frac{\sum (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{n} = \infty 0$ (es ist in Wirklichkeit nicht genau Null, außer wenn r_0 der Mittelwert der r_1, r_2 ist) und daher in erster Annäherung $D = D_0$.

Für das weitere Näherungsverfahren muß $\sum (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ berücksichtigt werden, ein Ausdruck der immer verschieden von Null ist.

Man hat daher:

$$\bar{D} = D_0 + \frac{\sum (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}{2n} \left(\frac{\varphi'(r_0)}{\sqrt{1-\xi^2}} - \frac{\xi^2 \varphi(r_0)}{r_0 (1-\xi^2)^{3/2}} \right). \quad (30)$$

Dies genügt für die Mittelwerte über alle Querschnitte mit dem gleichen Wert r_0 . Aber im allgemeinen hat man Querschnitte auch mit anderen Werten r_0 und die Mittelwerte macht man für gleiche ξ .

Der Mittelwert der r_0 sei $\bar{r}_0$:

$$r_0 = \bar{r}_0 + \gamma. \quad (31)$$

Macht man den Mittelwert bei gleichem ξ , so summieren sich die Werte D für verschiedene Werte x : $x = r_0 \xi$.

Reduziert man auf einen mittleren Querschnitt mit dem Radius $\bar{r}_0$, so ist für ihn der entsprechende Wert von $\bar{x}$: $\bar{x} = r_0 \xi$.

Daraus folgt:

$$x = \frac{r_0}{\bar{r}_0} \bar{x} = \bar{x} + \gamma \xi.$$

Daher kann man schreiben:

$$D_0 = \bar{D}_0 + \gamma \xi \left(\frac{\partial D_0}{\partial x} \right)_{\bar{r}_0} + \frac{\gamma^2 \xi^2}{2} \left(\frac{\partial^2 D_0}{\partial x^2} \right)_{\bar{r}_0} + \dots \quad (32)$$

wo $\bar{D}_0$ der Wert D_0 für $r_0 = \bar{r}_0$ ist. Da $\sum \gamma = 0$ ist, so ist, indem man r_0 für $\bar{r}_0$ setzt:

$$\begin{aligned} \bar{D} &= \bar{D}_0 + \frac{\sum (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}{2n} \left(\frac{\varphi'(\bar{r}_0)}{\sqrt{1-\xi^2}} - \frac{\xi^2 \varphi(\bar{r}_0)}{\bar{r}_0 (1-\xi^2)^{3/2}} \right) \\ &\quad + \frac{\sum \gamma^2 \xi^2}{2n} \left(\frac{\partial^2 D_0}{\partial x^2} \right)_{\bar{r}_0}. \end{aligned}$$

Es ist also möglich, den Fehler zu bestimmen, den man macht, wenn man die Mittelwerte für gleiche ξ rechnet, und evtl. den Wert für $\bar{D}$ zu korrigieren, so daß man den Wert D_0 erhält, der einem kreisförmigen Querschnitt mit dem Radius $\bar{r}_0$ entspricht.

5. Beobachtungen und Ergebnisse

Die im vorausgehenden Abschnitt gewonnenen Formeln sollen nun zur Bestimmung der Verteilung des Doppelbrechungsindex über den Faserradius bei Nylon- und Kupferkunstseide-Fasern angewendet werden.

Die einzelnen Fasern wurden leicht gespannt (noch kein Brewster-Effekt!), so daß sie vollkommen gerade lagen, in Kanadabalsam eingebettet, dessen Brechungsindex 1,53 ist, also wenig abweicht vom Brechungsindex der Zellulose und der Polyamide. Die Lichtstrahlen erfahren also nur eine geringe Ablenkung beim Übertritt aus dem Immersionsmittel in die Faser.

Die Beobachtung der Fasern geschah durch ein Objektiv mit Ölimmersion $f = 1^{27}/18$ und mit dem Kompensator-Okular $f = 30$ mm, Fabrikat „officine Galileo“, Mailand. Ein Teilstrich des Okularmikrometers entspricht 0,00133 mm. Zum Zweck der Erleichterung der Beobachtung des feinen Längsstrichs, der einer bestimmten Entfernung von der Faserachse entspricht, wurde das Okular zur Hälfte abgeblendet, und zwar so, daß die Grenze der dunklen Hälfte parallel der Mikrometerskala verlief und diese in der Hälfte überquerte und daß sie rechtwinklig zum Faden des Fadenkreuzes steht. Die dunkle Hälfte erhielt außerdem eine sehr dünne Spalte, parallel zum Fadenkreuzfaden, in welcher man leicht die Veränderung der Farbe oder der Helligkeit des Objekts beim Verändern des Winkels des Kompensators beobachten kann. Der Fadenkreuzfaden liegt diagonal zu den Ebenen des Polarisators und Analysators, und ihm parallel wird die zu untersuchende Faser gelegt.

Benutzt wurde der Kompensator nach Sénarmont (vgl. Abschn. 1). Jede Faser wurde im allgemeinen in einer Anzahl um ca. 1 mm voneinander entfernter Querschnitte untersucht. Gemessen wurde die Faserbreite und die Lichtwegdifferenz im Fasermaterial. Im ganzen wurden etwa 400 Beobachtungen auf jede Faser gemacht.

Um die verschiedenen untersuchten Querschnitte vergleichen zu können, wurden die Beobachtungen auf die Koordinaten ξ reduziert, also auf die Distanz von der Achse, dividiert durch die Halbreite der Faser. Die Winkel α (Verdrehung des Analysators bis zur Kompensation) wurden dividiert durch den Winkel α_0 in der Achse. Die Werte wurden in einem Diagramm aufgetragen, dessen Abszisse die reduzierten Distanzen, dessen Ordinaten die reduzierten Winkel sind. Bei gleichmäßiger Verteilung des Doppelbrechungsindex und kreisförmigem Querschnitt ordnen sich dann die Punkte auf einem Kreisbogen an. Das ist z. B. der Fall für die Nylonfasern.

Die mittlere Wellenlänge ist $0,550 \mu$, so daß die Lichtwegdifferenz

$$D = \frac{\alpha}{180} \cdot 0,550 = 3,05 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha \text{ Mikron ist.}$$

Die untersuchten Fasern der Kupferkunstseide weisen Maximalwerte für α von weniger als 180° auf, während bei Nylonfasern Lichtwegdifferenzen von zwei und drei Wellenlängen beobachtet wurden.

Im letzteren Fall beobachtete man im untersuchten Querschnitt bei monochromatischem Licht mehrere Dunkelstriche für jeden Winkel α , die den verschiedenen Ordnungen entsprechen, so daß man die Veränderung der Stellung beim Ändern des Winkels verfolgen konnte.

Wir zogen vor, die Messungen mit auf gegebene Winkel α eingestelltem Analysator auszuführen und die Stellung der dunklen Striche zu messen. Die mikrometrischen Distanzen wurden auf zehntel Millimeter geschätzt mit einer Unsicherheit von $0,1 \text{ mm } (\pm 0,15 \mu)$.

Natürlich führt man für jede Achsendistanz zwei Messungen aus, deren Mittel man nimmt, und die oft etwas verschieden ausfallen wegen der Asymmetrie der Querschnittsform.

a) Untersuchung an Nylonfasern

Nach der Art des Herstellungsverfahrens ist eine vollkommen gleichförmige Verteilung des Doppelbrechungsindex und ein nahezu vollkommen kreisförmiger Faserquerschnitt zu erwarten.

Die Untersuchung wurde an 3 Fasern ausgeführt mit Durchmessern von 21,8; 20,4 und 20,8 Mikron.

Die Versuchsreihe der ersten der 3 Fasern ist in der Tabelle 2 dargestellt.

Die Werte für alle 3 Fasern sind in Abb. 2 mit α/α_0 als Ordinaten und x/r_0 als Abszisse aufgetragen. Die Punkte liegen genau auf einem Kreisbogen. Das beweist, daß bei vorausgesetzter kreisförmiger Form des Faserquerschnitts die Doppelbrechung im gan-

Tabelle 2

$\alpha_0 = 415^\circ$		$2 r_0 = 21,8 \mu$		$n_\gamma - n_\alpha = 0,0581$	
$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$
0,434	0,902	0,626	0,774	0,819	0,573
0,457	0,890	0,650	0,750	0,844	0,543
0,482	0,872	0,674	0,738	0,867	0,506
0,506	0,854	0,699	0,707	0,891	0,463
0,530	0,835	0,723	0,689	0,915	0,426
0,554	0,823	0,746	0,664	0,940	0,335
0,578	0,811	0,771	0,640	0,964	0,244
0,602	0,792	0,795	0,616	1,000	0,000

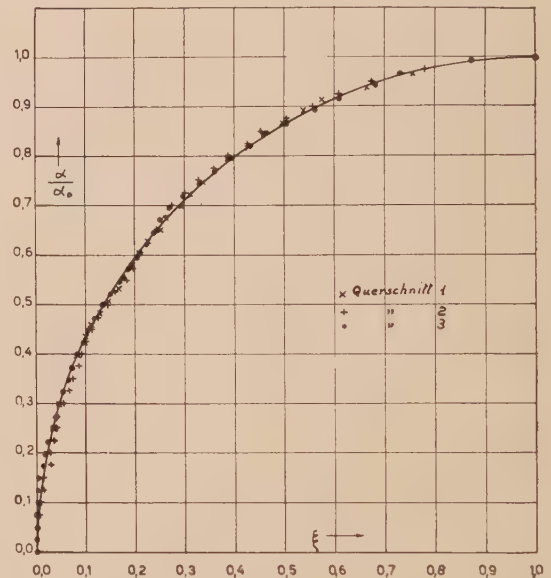


Abb. 2 Werte α/α_0 aufgetragen gegen $\xi = x/r_0$ als Abszisse aus den Messungen an drei Nylon-Fasern. Punkte: experimentelle Werte, ausgezogen: theoretische Kurve. (Fall der kreisförmigen Faser mit konstantem Doppelbrechungsindex über den Querschnitt)

zen Querschnitt der Nylonfaser konstant ist, somit also auch die Orientierung und der damit zusammenhängende Faktor der Festigkeit, was durchaus den Vorstellungen von der Bildung der Nylonfaser im Herstellungsprozeß entspricht.

Die Doppelbrechung ergibt sich zu:

$$n_\gamma - n_\alpha = \frac{3,05 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha}{2 r_0}$$

Die Messungen an den 3 Fasern weisen sehr nahe übereinstimmende Werte auf; der Mittelwert ist:

$$n_\gamma - n_\alpha = 0,059,$$

also ein außerordentlich hoher Wert, nahezu so hoch wie derjenige vollorientierter Zellulose ($n_\gamma - n_\alpha = 0,067$).

b) Untersuchungen von Kupferkunstseidefasern

Untersucht wurden Fäden der laufenden Produktion (1942) der Bemberg S. A., Gozzano aus Linters, 25 den., 19 Einzelfasern. Der mittlere Titer der Einzelfaser ist also 1,31 den., der Faserdurchmesser würde bei einer Dichte der Zellulose von 1,52 im Mittel 11 Mikron betragen.

Im Gegensatz zu Nylon fiel bei diesen Fasern die Asymmetrie der Querschnittsform auf, so daß in den Tabellen die Werte rechts und links der Faserachse getrennt eingetragen wurden.

Die Tab. 3 zeigt als Beispiel die Meßergebnisse für die erste der 5 untersuchten Fasern, die, wie die anderen, in 10 je im Abstand von 1 mm sich folgenden Querschnitten untersucht wurden.

Aus den Werten für alle 5 Fasern wurde die Verteilungskurve als Funktion von α/α_0 aufgezeichnet, aus denen dann die Werte für einfache Werte x/r_0 interpoliert wurden.

Tab. 4 zeigt diese interpolierten Werte wiederum am Beispiel der ersten untersuchten Faser und die Mittelwerte für die 10 untersuchten Querschnitte.

In Tab. 5 sind diese Mittelwerte für alle 5 Fasern zusammengestellt und die Gesamtmittelwerte genommen.

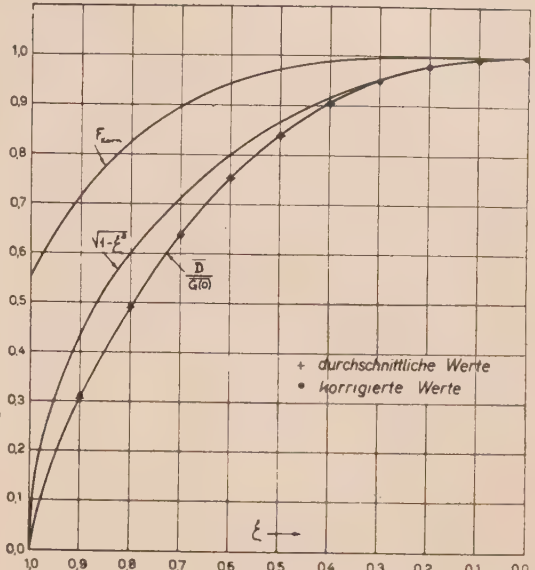


Abb. 3 Werte $\bar{D}/G_0$ (entsprechend α/α_0) aufgetragen gegen ξ als Abszisse, sowie $\sqrt{1-\xi^2}$ (Viertelkreis) und F_{Korr} für Kupferkunstseidefasern. (Fall der nicht kreisförmigen Faser mit nichtkonstantem Doppelbrechungswert über den Querschnitt)

Tabelle 3
1. Faser

Querschnitt	1		2		3		4		5	
	$2r_0 = 12,0 \mu$		$2r_0 = 12,2 \mu$		$2r_0 = 12,2 \mu$		$2r_0 = 12,9 \mu$		$2r_0 = 12,8 \mu$	
	$\alpha_0 = 148^\circ$		$\alpha_0 = 132^\circ$		$\alpha_0 = 116^\circ$		$\alpha_0 = 115^\circ$		$\alpha_0 = 124^\circ$	
	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$
	0,822	0,336	0,826	0,416	0,826	0,606	0,836	0,391	0,834	0,362
	0,600	0,674	0,782	0,446	0,608	0,960	0,630	0,740	0,624	0,668
	0,378	0,997	0,608	0,643	0,392	0,953	0,424	0,835	0,416	0,765
	0,156	0,997	0,392	0,869	0,174	1,030	0,216	0,930	0,208	0,982
			0,174	0,951			0,010	1,000	0,000	1,000
	0,066	1,010	0,042	1,005	0,042	0,995	0,196	0,948	0,208	1,015
	0,288	0,942	0,260	0,951	0,260	1,040	0,400	0,844	0,416	0,990
	0,510	0,727	0,480	0,854	0,480	1,021	0,608	0,783	0,624	0,685
	0,732	0,638	0,686	0,643	0,686	0,900	0,814	0,513	0,832	0,515
	0,954	0,268	0,912	0,400	0,912	0,432				

Querschnitt	6		7		8		9		10	
	$2r_0 = 11,7 \mu$		$2r_0 = 10,9 \mu$		$2r_0 = 11,3 \mu$		$2r_0 = 12,0 \mu$		$2r_0 = 10,6 \mu$	
	$\alpha_0 = 131^\circ$		$\alpha_0 = 135^\circ$		$\alpha_0 = 128^\circ$		$\alpha_0 = 127^\circ$		$\alpha_0 = 142^\circ$	
	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	$\frac{x}{r_0}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$
	0,864	0,314	0,804	0,372	0,812	0,486	0,822	0,338	0,800	0,373
	0,636	0,658	0,560	0,876	0,576	0,760	0,600	0,660	0,550	0,823
	0,410	0,856	0,316	1,010	0,340	0,901	0,378	0,941	0,300	0,942
	0,182	0,919	0,072	1,001	0,106	1,010	0,156	1,005	0,050	1,005
	0,044	1,010	0,170	0,980	0,130	0,970	0,066	0,998	0,200	0,977
	0,272	0,980	0,414	0,891	0,364	0,909	0,288	0,990	0,450	0,864
	0,500	0,849	0,660	0,706	0,600	0,853	0,510	0,880	0,700	0,633
	0,726	0,658	0,904	0,475	0,836	0,588	0,732	0,707	0,950	0,316
	0,952	0,306					0,954	0,306		

$2\bar{r}_0 = 11,86 \mu; \bar{\alpha}_0 = 129^\circ,8$

Tabelle 4
1. Faser

Interpolierte Werte von α/α_0 für:										
$\xi =$ Sektion	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,00
1	0,202	0,376	0,527	0,676	0,734	0,832	0,935	0,987	0,998	1,000
	0,343	0,651	0,696	0,706	0,823	0,938	0,982	0,991	1,010	1,000
2	0,267	0,435	0,549	0,649	0,779	0,864	0,909	0,944	0,994	1,000
	0,404	0,520	0,625	0,740	0,839	0,902	0,940	0,969	0,995	1,000
3	0,415	0,670	0,862	0,965	0,956	0,948	0,994	1,026	1,013	1,000
	0,431	0,685	0,877	0,981	1,019	1,031	1,039	1,030	1,028	1,000
4	0,255	0,480	0,658	0,767	0,810	0,812	0,892	0,945	0,980	1,000
	0,315	0,540	0,695	0,790	0,820	0,842	0,892	0,945	0,980	1,000
5	0,223	0,426	0,584	0,685	0,733	0,781	0,894	0,985	0,995	1,000
	0,376	0,563	0,687	0,822	0,934	0,995	1,011	1,015	1,010	1,000
6	0,252	0,429	0,581	0,707	0,798	0,864	0,899	0,915	0,954	1,000
	0,455	0,586	0,680	0,773	0,851	0,919	0,970	1,000	1,010	1,000
7	0,202	0,389	0,626	0,757	0,838	0,904	0,947	0,975	0,990	1,000
	0,455	0,591	0,680	0,820	0,934	0,993	1,010	1,010	1,008	1,000
8	0,323	0,505	0,639	0,737	0,815	0,871	0,934	0,960	0,982	1,000
	0,439	0,654	0,781	0,853	0,879	0,899	0,931	0,975	1,010	1,000
9	0,211	0,382	0,533	0,668	0,819	0,925	0,975	0,995	0,995	1,000
	0,472	0,633	0,744	0,819	0,886	0,945	0,985	1,000	1,005	1,000
10	0,201	0,377	0,543	0,729	0,824	0,905	0,945	0,970	0,995	1,000
	0,422	0,545	0,633	0,744	0,859	0,910	0,955	0,980	0,995	1,000
Mittelwerte										
	0,333	0,522	0,660	0,769	0,847	0,905	0,956	0,982	0,996	1,000

Tabelle 5

$\xi =$	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,00	$2\bar{r}_0$	$\bar{\alpha}_0$
	α/α_0											
Faser 1	0,333	0,522	0,660	0,769	0,847	0,905	0,956	0,982	0,996	1,000	11,86	129,8
.. 2	0,302	0,487	0,638	0,753	0,841	0,909	0,958	0,983	0,996	1,000	11,25	108,5
.. 3	0,304	0,500	0,653	0,774	0,862	0,925	0,966	0,991	1,001	1,000	11,65	120,3
.. 4	0,258	0,434	0,585	0,714	0,812	0,883	0,933	0,968	0,991	1,000	11,53	108,6
.. 5	0,340	0,514	0,652	0,762	0,850	0,908	0,947	0,973	0,991	1,000	11,94	106,9
Mittel	0,307	0,491	0,638	0,754	0,842	0,906	0,952	0,979	0,995	1,000	11,65	114,8
$\frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right)$	-4,05	-3,54	-3,05	-2,70	-2,38	-2,18	-1,90	-1,55				
Korr.	-0,006	-0,004	-0,003	-0,002	-0,001	-0,001	-0,000	0,000	0,000	0,000		
$\frac{D}{G(0)}$	0,313	0,495	0,641	0,756	0,843	0,907	0,952	0,979	0,995	1,000		
$\sqrt{1-\xi^2}$	0,436	0,600	0,714	0,800	0,866	0,917	0,954	0,980	0,995	1,000		
F	0,717	0,825	0,899	0,945	0,973	0,989	0,998	0,999	1,000	1,000		

Das aus diesen Werten gewonnene Diagramm Abb. 3 weicht wesentlich von der Kreisbogenform ab, woraus sich ergibt, daß die Verteilung des Doppelbrechungsindex über den Faserquerschnitt ungleichmäßig ist. Man muß also die wirkliche Verteilung $\varphi(r)$ berechnen, welche der Verteilung der beobachteten Lichtwegdifferenzen entspricht.

Berücksichtigt man für $2\bar{r}_0$ den möglichen Fehler, so erhält man:

$$2\bar{r}_0 = 11,65 \pm 0,07 \mu,$$

da die Summe der Quadrate der beobachteten Abweichungen vom Mittelwert für 50 Messungen 25,145 ist.

Somit $\bar{r}_0 = 5,825 \pm 0,035 \mu$

$$\text{und } \Sigma \eta^2 = 6,29$$

[vgl. (31) in Abschn. 4].

Der Mittelwert $\bar{\alpha}_0$ ergibt sich zu $114,8^\circ$, und man erhält:

$$\bar{G}(0) = 114,8 \cdot 3,05 \cdot 10^{-3} = 0,350 \mu.$$

Nach Abschn. 4 entsteht ein Fehler, wenn die Querschnitte verschiedenen Radius r_0 haben. Der Fehler kann korrigiert werden, wenn man die Summe der Quadrate der Abweichungen vom Mittelwert $\Sigma \eta^2$ kennt.

Nach (30') ist:

$$D_0 = D - \frac{\Sigma \eta^2}{2n} \xi^2 \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} \right)_{r_0}.$$

Dabei wird die Korrektur wegen Abweichung von der Kreisform vernachlässigt.

$\bar{D}$ ist die beobachtete Differenz des Lichtwegs, $\bar{D}_0$ diejenige für einen äquivalenten Kreisquerschnitt vom Radius r_0 . In unserem Fall rechnet man die zweite Ableitung nach x , indem man berücksichtigt, daß $x = r_0 \xi$ ist.

$$\bar{D}_0 = \bar{D} - \frac{\Sigma \eta^2}{2n} \frac{\xi^2}{r_0^2} \frac{\partial^2 D}{\partial \xi^2}.$$

also

$$\bar{D}_0 = \bar{D} - 0,00185 \xi^2 \frac{\partial^2 D}{\partial \xi^2}.$$

Die Werte der zweiten Ableitung, auf graphischem Wege aus der Funktion $D/G(0)$ gewonnen, sind ebenfalls in Tabelle 5 eingetragen und auch die berechnete Korrektur sowie die korrigierten Werte $\bar{D}_0/G(0)$. Die Werte, durch $1/\sqrt{1-\xi^2}$ dividiert, ergeben die korrigierte Funktion F , welche die Basis für die weiteren Rechnungen ist.

In Abb. 3 sind aufgetragen die Kurven $D/G(0)$, $D/G(0)$ korrigiert, F korrigiert in Funktion der Abszisse ξ , sowie die Funktion $1/\sqrt{1-\xi^2}$, die dem Kreisbogen mit dem Radius 1 entspricht.

Auf Grund der Funktion F „korrigiert“, die im übrigen nur wenig von der unkorrigierten abweicht, wurden die Koeffizienten des Polynoms gerader Potenzen von ξ bis $n = 5$ berechnet.

Diese Koeffizienten sind:

$$\begin{aligned} C_0 &= 1 & C_2 &= 0,5081 & C_4 &= 0,1549 \\ C_1 &= 0,0130 & C_3 &= 0,0659 & C_5 &= 0,1722 \end{aligned}$$

Die korrigierten Punkte differieren von der mit diesem Koeffizienten berechneten Kurve in keinem Fall um mehr als 0,003.

Auf Grund der Gl. (27) (28) des Abschnitts 4 berechnet man nun einfach die Koeffizienten α_j der Funktion $\varphi(r)$, Gl. (26), welche die Doppelbrechungsverteilung mit dem Radius ρ geben:

$$\varphi = \frac{G(0)}{2\bar{r}_0} \sum_{j=0}^n \alpha_j \rho^{2j}.$$

Man erhält:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 1,0515 & \alpha_2 &= -1,0307 & \alpha_4 &= 0,5931 \\ \alpha_1 &= 0,3838 & \alpha_3 &= 0,0266 & \alpha_5 &= -0,4662 \end{aligned}$$

Mit Hilfe der α_j kann man dann die Werte der Funktion $\sum \alpha_j \rho^{2j}$ für aufeinander folgende Werte von ρ rechnen und die Werte der Funktion $\varphi(r) = n_\gamma - n_\alpha$ unter Berücksichtigung, daß

$$\frac{G(0)}{2\bar{r}_0} = 0,0300 \quad \text{ist.}$$

Sie sind in der Tab. 6 und im Diagramm (Abb. 4) eingetragen.

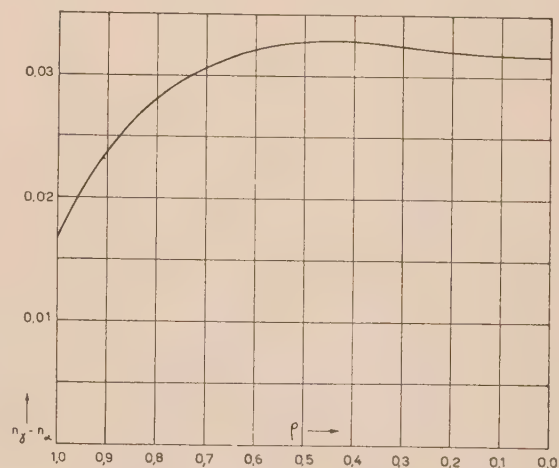


Abb. 4 Die Variation der Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ über den Radius $\rho = r/r_0$, wie sie sich aus den Ergebnissen Abb. 3 errechnet

Man sieht sofort, daß unerwarteter Weise die Doppelbrechung am Faserrand niedriger ist als in den inneren Zonen der Faser. Die höchste Orientierung weist die Zone zwischen 0,4 und 0,5 des Faserradius auf, während sie auch im Kern selbst etwas absinkt.

Tabelle 6

	$\rho =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\sum \alpha_j \rho^{2j}$	$=$	1,051	1,055	1,065	1,078	1,087	1,085	1,064	1,015	0,930	0,789	0,553
$n_\gamma - n_\alpha$	$=$	0,0315	0,0316	0,0319	0,0323	0,0326	0,0326	0,0319	0,0304	0,0280	0,0236	0,0166
$(n_\gamma - n_\alpha)_{\text{kor}}$	$=$	0,0317	0,0318	0,0321	0,0325	0,0328	0,0328	0,0321	0,0306	0,0281	0,0238	0,0168

Dieser Befund ist zweifellos von größter Bedeutung für die Erklärung des wirklichen Mechanismus der Koagulation und der Streckung der Faser und deren Einfluß auf die endgültige Struktur der Bembergfaser.

Es ist endlich noch der Fehler zu berücksichtigen, der durch Gl. (30) dargestellt ist.

Danach ist:

$$D_0 - D = - \frac{(\sum \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}{2n} \left[\frac{\left(\frac{d\varphi}{dr} \right)_{r=r_0}}{\sqrt{1-\xi^2}} - \frac{\xi^2 \varphi_{r=r_0}}{r_0 (1-\xi^2)^{3/2}} \right].$$

In unserem Falle ist:

$$\frac{D_0 - D}{\bar{G}(0)} = - \frac{\sum (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}{2n} \cdot \frac{1}{2\bar{r}_0^2} \cdot \left[\frac{\sum 2j \alpha_j}{\sqrt{1-\xi^2}} - \frac{\xi^2 \sum \alpha_j}{(1-\xi^2)^{3/2}} \right].$$

Da nun

$$\sum \alpha_j = 0,553, \sum 2j \alpha_j = -3,143, 2\bar{r}_0^2 = 67,8$$

ist, so ist:

$$\frac{D_0 - D}{\bar{G}(0)} = - \frac{\sum (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}{2n} \cdot \frac{1}{67,8} \cdot \frac{3,143 - 2,590 \xi^2}{(1-\xi^2) \sqrt{1-\xi^2}}.$$

Die Bestimmung von ε ist schwierig. Es ist umso geringer, je weniger ξ von 1 abweicht (für $\xi = 1$ ist $\varepsilon = 0$, weil die Radien r_1, r_2 mit r_0 zusammenfallen). Auf der anderen Seite ist für $\xi = 0$ ε von der gleichen Größenordnung wie η .

Möglicherweise kann man schreiben:

$\varepsilon = \eta \cdot m(\xi)$, wobei $m(\xi)$ eine Funktion von ξ wäre, die für $\xi = 1$ zu Null wird.

Nehmen wir an, $m(\xi)$ sei gleich $\sqrt{1-\xi^2}$ (d. h. es variere wie die Ordinaten eines Kreisbogens in Funktion des Radius), und setzen wir näherungsweise:

$$3,143 - 2,59 \xi^2 \approx 3,0 (1 - \xi^2),$$

so erhält man

$$\frac{D_0 - D}{\bar{G}(0)} \approx 0,00186 \cdot 3,0 \sqrt{1-\xi^2} = 0,0056 \sqrt{1-\xi^2}.$$

Daraus:

$$D_0 = D + 0,0056 \cdot \bar{G}(0) \sqrt{1-\xi^2},$$

$$D_0 = \bar{G}(0) \sqrt{1-\xi^2} [F + 0,0056],$$

d. h. der Fehler aus dieser Ursache kann kompensiert werden, indem man zu F den Wert 0,0056 addiert.

Die so korrigierten Werte von $n_\gamma - n_\alpha$ sind als 4. Zeile der Tab. 6 aufgeführt. Der Unterschied zwischen diesen und denen der 3. Zeile ist unerheblich.

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit ist die Verteilung des Doppelbrechungsindex künstlicher Fasern, und zwar für Nylon und Kupferkunstseide, untersucht worden. Die Messungen wurden nach der Methode von Sénarmont an einer größeren Anzahl von Fasern durchgeführt.

Aus den Mittelwerten wurde folgendes Ergebnis entnommen:

Bei Nylon ist die Orientierung der Kettenmoleküle gleichmäßig über den Faserquerschnitt verteilt; bei Kupferkunstseide ist dies nicht der Fall. Hier ist die Orientierung an der Faseroberfläche sehr schwach, steigt dann nach innen zu rasch zu einem Maximum an, welches etwa in der halben Entfernung zwischen Faserrand und Achse liegt, und fällt gegen die Achse zu wieder leicht ab. Geometrische Betrachtungen über die Lichtwegdifferenz bei Fasern mit rundem Querschnitt sowie algebraische Rechnungen führen zu einer Formulierung der Abhängigkeit der Orientierungsverteilung längs des Faserradius.

Ihre Anwendung auf die Mittelwerte der Beobachtungen führt zu den genannten Ergebnissen.

Die aus dem Beobachtungsverfahren und den eingeführten Vereinfachungen herrührenden Fehler werden berechnet und ihre — vernachlässigbare — Wirkung auf das Ergebnis bestimmt.

An dieser Stelle sei Herrn Dipl.-Ing. Elsaesser von der J. P. Bemberg A.G., Wuppertal, für seine Hilfe bei der deutschen Ausfertigung der vorliegenden Arbeit gedankt.

Die Druckabhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten

(Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten, Teil IV)

Von K. Altenburg (Dresden)

(Eingegangen am 7. Februar 1951)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit (1)* war u. a. die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten und deren Temperaturabhängigkeit aus einem einfachen Flüssigkeitsmodell, das sich eng an die Vorstellung über den Aufbau der Festkörper anschließt, berechnet worden.

Ausgehend von einem eindimensionalen Modell war es möglich, einen Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit einerseits und zwischenmolekularen Kräften, Molekülmasse und Molekül- abstand andererseits abzuleiten. Da das Potential der zwischenmolekularen Kräfte unsymmetrisch zur Gleichgewichtslage ist, schwingen die Moleküle bei höheren Temperaturen anharmonisch um ihre Ruhelage. Dies bedingt einmal die Wärmeausdehnung und zum anderen eine Änderung der Frequenz der Molekülschwingungen und damit der Schallgeschwindigkeit. Übt man nun einen äußeren Druck auf die Flüssigkeit aus, so werden die Moleküle ebenfalls aus ihren normalen Gleichgewichtslagen entfernt und schwingen um diese neuen Gleichgewichtslagen anharmonisch. Dies bedingt ebenfalls eine Änderung der Schallgeschwindigkeit.

Aus den in I. durchgeführten Rechnungen ergibt sich die Schallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit zu (siehe I. Gl. 7₉ sowie Gl. 7_{5b}, falls man $v_0 = \omega$ setzt)

$$v = K r \omega \quad (1)$$

Hierbei ist K eine Konstante, die noch durch die Anordnung der Moleküle bestimmt ist, r der Molekül- abstand und ω die durch die zwischenmolekularen Kräfte bedingte Grenzfrequenz der Molekülschwingungen. Der Molekül- abstand r und die Frequenz ω hängen von Temperatur und Druck ab. Im folgenden müssen wir deshalb gleichzeitig die Temperatur- und Druckabhängigkeit dieser Größen betrachten.

In I. war gezeigt worden (Kap. 7, Gl. 26), daß sich die Grenzfrequenz bei einer Vergrößerung des Molekül- abstandes um $\bar{x}$ in 1. Näherung zu

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{21}{2} \frac{\bar{x}}{r_0} \right) \quad (2)$$

ergibt, wobei ω_0 und r_0 die auf den Schmelzpunkt bezogenen Werte sind. Hiermit erhält man die Schallgeschwindigkeit näherungsweise zu

$$v = K r \omega = K r_0 \left(1 + \frac{\bar{x}}{r_0} \right) \omega_0 \left(1 - \frac{21}{2} \frac{\bar{x}}{r_0} \right) \approx r_0 \left(1 - \frac{19}{2} \frac{\bar{x}}{r_0} \right) \quad (3)$$

Es ist hierbei, wie aus der in I. durchgeführten Ableitung dieser Beziehung hervorgeht, gleich-

gültig, ob die Abstandsänderung durch äußeren Druck oder durch Temperaturerhöhung oder durch beides gleichzeitig hervorgerufen wird. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit ist in der hier benutzten Näherung ein reiner Volumeneffekt.

Um die Schallgeschwindigkeit bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck berechnen zu können, führt man folgendes Gedankenexperiment durch: Man erwärmt die Flüssigkeit bei niedrigem äußeren Druck bis zur Temperatur T, dabei ändert sich der Molekül- abstand um $\bar{x}_T$. Dann erhöht man den Druck auf den Wert p, wobei der Molekül- abstand um $\bar{x}_p$ abnimmt. Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich dann zu

$$v = v_0 \left[1 - \frac{19}{2} \left(\frac{\bar{x}_T}{r_0} + \frac{\bar{x}_p}{r_0} \right) \right] \quad (4)$$

Bei einem äußeren Druck p=0 ist bei der Temperatur T die Schallgeschwindigkeit v_T

$$v_T = v_0 \left(1 - \frac{19}{2} \frac{\bar{x}_T}{r_0} \right) \quad (5)$$

und beim äußeren Druck p

$$v = v_T \left(1 - \frac{19}{2} \frac{v_0}{v_T} \frac{\bar{x}_p}{r_0} \right) \quad (6)$$

Die Abstandsänderung bei einer Druck- erhöhung kann man entweder aus der isothermen Kompressibilität oder aus der Zustandsgleichung berechnen. Wir wollen uns hier auf den ersten Weg beschränken, da dies einfacher ist, und die Berechnung aus der in I. aufgestellten Zustandsgleichung zu ähnlichen Ergebnissen führt.

Beträgt die relative Abstandsänderung durch die Druckerhöhung $\bar{x}_p/r_T$, so ergibt sich die relative Volumenänderung zu

$$\frac{\Delta V}{V_T} = \frac{(r_T + \bar{x}_p)^3 - r_T^3}{r_T^3} \approx 3 \frac{\bar{x}_p}{r_T} \quad (7)$$

Die isotherme Kompressibilität κ_{is} ist definiert

$$\kappa_{is} = - \frac{1}{V_T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (8)$$

Die Volumenänderung bei einer Druck- erhöhung folgt hieraus zu

*) im folgenden mit I. bezeichnet.

$$\frac{\Delta V}{V_T} = - \int_0^p \kappa dp \quad (9)$$

Damit ergibt sich die relative Abstandsänderung zu

$$\frac{\bar{x}_p}{r_T} = - \frac{1}{3} \int_0^p \kappa dp \quad (10)$$

Eingesetzt in Gl. 6 folgt

$$r = v_T \left(1 + \frac{19}{6} \frac{v_o}{v_T} \frac{r_T}{r_o} \int_0^p \kappa dp \right) \quad (11)$$

$\frac{r_o}{r_T} \frac{r_T}{r_o} = \Phi(\Theta)$ ist eine für alle organischen Flüssigkeiten gleiche Funktion der reduzierten Temperatur Θ (s.I. Kap. 5). Führt man die in I. abgeleiteten (Gl. 7₁₉ bzw. 7₂₉) Ausdrücke ein, so erhält man

$$v = v_T \left(1 + \frac{19}{6} \Phi(\Theta) \int_0^p \kappa dp \right) \quad (12)$$

$$\text{mit } \Phi(\Theta) = \frac{1 - \frac{1}{3} \frac{7}{24} \ln(1-\Theta)}{1 + \frac{19}{2} \frac{7}{72} \ln(1-\Theta)} \quad \text{und } \Theta = \frac{T - T_o}{T_k - T_o}$$

Die relative Schallgeschwindigkeitsänderung γ_{th} pro at Druckerhöhung ergibt sich aus Gl. 12 zu

$$\gamma_{th} = \frac{1}{v_T} \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{19}{6} \kappa \Phi(\Theta) \quad (13)$$

Experimentelle Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit sind von Swanson (2) durchgeführt worden und zwar für 9 organische Flüssigkeiten im Druckbereich von 1–300 at.

In der folgenden Tab. 1 ist der nach Gl. 13 berechnete mittlere Druckkoeffizient der Schallgeschwindigkeit γ_{th} zwischen 1 und 300 at den experimentell bestimmten Werten γ_{ex} von Swanson (l.c.) gegenübergestellt*). Die Werte für die mittlere Kompressibilität κ wurden aus den im Landolt-Börnstein zusammengestellten Werten graphisch interpoliert. Die Unsicherheit dieser Werte dürfte etwa $\pm 5\%$ betragen. Die eingeklammerten Werte sind unsicher, da hier keine Daten für Temperaturen in der Nähe der Meßtemperatur (etwa 25°) vorliegen. Die reduzierte Temperatur wurde aus der kritischen Temperatur und der reduzierten Schmelztemperatur T_c (T_c 0,475 T_k ; s. I. Kap. 6) berechnet.

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten ist befriedigend, insbesondere wenn man berücksich-

*) Die Bedeutung von γ_{th} siehe unten.

Tabelle 1

	$\kappa \cdot 10^6$ [Atm ⁻¹]	Θ	$\Phi(\Theta)$	$\gamma_{th} 10^5$ [Atm ⁻¹]	$\gamma_{th} 10^5$ [Atm ⁻¹]	$\gamma_{ex} 10^5$ [Atm ⁻¹]
Äthylbromid	(100)	0,223	1,34	42	51	43
Tetrachlorkohlenstoff	96	0,110	1,13	34	41	50
Chloroform	89	0,154	1,20	34	40	38
Äther	162	0,306	1,56	80	96	88
Pentan	(150)	0,308	1,54	73	87	92
Schwefelkohlenstoff	82	0,135	1,17	30	36	39
Benzol	84	0,111	1,14	30	36	33
Toluol	80	0,052	1,06	27	32	34
Anilin	42,5	-0,098	0,91	12	14	21

tigt, daß die meisten Stoffe bei Temperaturen dicht unterhalb des Siedepunktes, also bei relativ hohen reduzierten Temperaturen, untersucht worden sind. Die Berechnungen gelten jedoch im wesentlichen nur bei tiefen Temperaturen, insbesondere da die Reihenentwicklungen, die zu Gl. 2 führen, nur bei kleinen Änderungen des Molekülabstandes, also in der Nähe des Schmelzpunktes zulässig sind. Außerdem spielen hierbei die abstoßenden Kräfte, über die sehr wenig bekannt ist, eine wesentliche Rolle. Ferner ist zu berücksichtigen, daß bei den hier durchgeführten Berechnungen keine empirischen Konstanten eingehen, sondern daß alle Faktoren bereits durch die in I. gemachten Voraussetzungen bestimmt sind. Die hier berechneten Werte sind im Mittel um 20% kleiner als die experimentell bestimmten. Wählt man in Gl. 13 einen etwas anderen Zahlenfaktor (3,8 anstatt 19/6 = 3,17), so erhält man die in Spalte γ_{th} aufgeführten Werte, die in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten sind.

Zusammenfassung

Im Anschluß an eine frühere Arbeit wird aus einem Flüssigkeitsmodell, das sich eng an die Vorstellung über den Aufbau der Festkörper anschließt, eine Formel für die Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in organischen Flüssigkeiten abgeleitet. Die nach dieser Formel berechneten Werte des Druckkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit stimmen befriedigend mit den von Swanson experimentell bestimmten Werten überein.

Literaturverzeichnis

- 1) Altenburg, K., Kolloid-Z. **117**, 153 (1950)
- 2) Swanson, J. Ch., J. chem. Phys. **2**, 689 (1934)

Über Hohlraumsysteme I/1

Der Luftgehalt von Nitrozellulose-(Kollodium-) Gelen und Membranen

Von F. Peters (Hagen)

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 21. November 1950)

Untersuchungen über den Luftgehalt filmbildender Flüssigkeiten hatten gezeigt, daß handelsübliche pigmentierte und nicht pigmentierte Lacke sowie Gießlösungen für Membranen beträchtliche Luftmengen gelöst enthalten¹⁾.

Wie verhält sich diese Luft bei der Filmbildung? Entweicht sie hierbei ganz oder teilweise oder verbleibt sie unter Hohlraumbildung im Film?

Bei Beantwortung dieser Frage wurde zwischen chemisch und physikalisch trocknenden Flüssigkeiten unterschieden. Zunächst interessierte nur das Verhalten der Luft in physikalisch trocknenden Flüssigkeiten — z. B. in Kollodiumlösung als typischem Vertreter dieser Gruppe — und den daraus hergestellten alkoholfuchten und trockenen Membranen. Deren Luftgehalt wurde zur Klärung der gestellten Frage experimentell ermittelt.

I. Die Herstellung der Kollodium-Membranen (Organogele)

1. Die Kollodiumlösung

Zur Herstellung der Organogele und Membranen wurde die vielfach benutzte 4 proz. Kollodiumlösung „Zur Herstellung von Membranen zur Dialyse“ von Schering und Kahlbaum verwendet²⁾.

100 ccm dieser Lösung enthielten ca. 68,5 ccm Äther, 31,5 ccm Alkohol, 4,25 gr nichtflüchtige Bestandteile (Nitrozellulose) und 11,9 ccm gelöste Luft (bezogen auf 25°, 760 mm Hg) bei Sättigung bei 20° und 760 mm Hg.

2. Die Apparatur

In einem großen Glastopf (71)⁴⁾ (Abb. 1) ruhte auf einem Dreifuß eine mit Hg gefüllte Petrischale (oder eine genau nivellierte Spiegelglasplatte) (72) als Aufgußfläche für die Kollodiumlösung. Die Membranfläche wurde auf dem Hg durch einen darauf schwimmenden Glasring von 15 cm Durchmesser abgegrenzt. Die auf die Aufgußfläche ausgegossene Kollodiummenge wurde zur gleichmäßigen Ausbreitung 10 Minuten sich selbst überlassen. Die Bildung des Organogels erfolgte in trockener, strömender Luft.

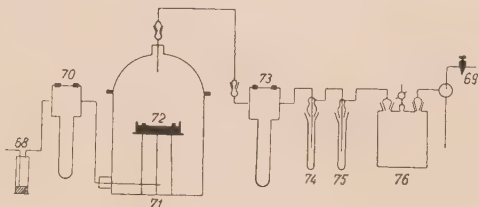


Abb. 1 Apparatur zur Herstellung von Membranen in strömender Luft

Die Luft trat mit einer an einem Strömungsmesser (70) einregulierten Strömungsgeschwindigkeit von unten in den Glastopf ein und verließ ihn, nachdem sie sich mit den Lösungsmitteldämpfen beladen hatte, durch eine obere Öffnung.

Sie passierte dann einen zweiten Strömungsmesser (73) und anschließend zwei mit flüssiger Luft gekühlte Ausfriergefäße (74, 75). Das Puffergefäß (76) glied von der Wasserstrahlpumpe her rührende Druckschwankungen aus. Der Versuchsraum war temperiert.

Die Verdampfung der Lösungsmittel ließ sich durch die Strömungsgeschwindigkeiten in den beiden geeichten Strömungsmessern $u_{\text{Luft} + \text{Dampf}}$ und u_{Luft} verfolgen.

Bei einwandfreiem Arbeiten der Apparatur ist jedes so gewonnene — praktisch reine oder ätherarme — Alkogel hinsichtlich seines Verdampfungszustandes durch das insgesamt abgegebene Dampfvolumen $(u_{L+D} - u_L) dt$ und durch die Kondensatmenge gekennzeichnet. Die Lösungsmitteldämpfe konnten jedoch auch mit flüssiger Luft nicht quantitativ ausgefroren werden, eine Schwierigkeit, die in Kauf genommen wurde.

II. Der Luftgehalt der Kollodiummembranen

Die Bestimmung des Luftgehaltes der Kollodiummembranen erfolgte in zwei Stufen:

1. Der Luftgehalt der frischen Gele

a) Die Apparatur

Das frisch hergestellte Organogel wurde in zusammengerolltem Zustand schnell in das Gefäß (78) (Abb. 2) hineingegeben und befand sich nach dessen Füllen mit Hg und Entleeren in einem Vakuum. Die Vorrichtung wurde dann an die

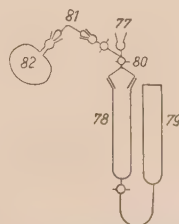


Abb. 2 Apparatur zur Bestimmung des Luftgehaltes von Kollodium-Organogelen

¹⁾ Manegold, E. u. F. Peters, Kolloid-Z. 101, 1 (1942)

²⁾ Bjerrum, N. u. E. Manegold, Kolloid-Z. 42, 97 (1927)

³⁾ Manegold, E. u. R. Hofmann, Kolloid-Z. 50, 22 (1930)

⁴⁾ Um den Anschluß an die unter ¹⁾ zitierte Arbeit zu wahren, wurden alle Apparateteile fortlaufend nummeriert.

a. a. O.¹⁾ beschriebene Apparatur zur Messung des Gasgehaltes von Flüssigkeiten angeschlossen. Die noch vorhandenen Alkohol- und Ätherreste wurden im Vakuum abdestilliert und mit flüssiger Luft ausgefroren, während die entbundene Luft in der Meßbürette angesammelt wurde.

b) Ergebnisse

Drei Kollodium-Alkogelee wurden auf ihren Luftgehalt untersucht (Tab. 1a). Die ihre Entstehung und ihren Verdampfungszustand kennzeichnenden Verdampfungscharakteristiken sind in Abb. 3 wiedergegeben. Nach einer Versuchszeit von 35–40 Minuten und bei einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit der reinen Luft von ca. 385 ccm/min. war der Äther weitgehend verdampft, und der Dampfdruck über dem Gel kam dem Partialdruck des Alkohols nahe.

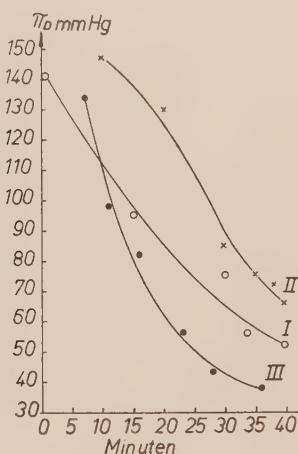


Abb. 3 Verdampfungscharakteristiken von Kollodiummembranen. Partialdruck der Lösungsmitteldämpfe Π_D in der strömenden Luft in Abhängigkeit von der Zeit t

Tabelle 1a

Luftgehalt von Kollodium-Alkogeelen, bez. auf 25°, 760 mm Hg

Versuch Nr:	I	II	III
1. Aufguß: Kollodiumlösung			
g	17,5	19,7	14,25
cm ³	22,7	24,7	18,5
2. Verdampfungszeit t	min	40	36
3. Raumtemperatur	°C	22	20,5
4. Kondensatvolumen	cm ³	9,0	10,8
5. Restflüssigkeit im Gel v_F	cm ³	6,0	8,5
	Proz.	24,4	34,1
6. Luftgehalt der Lösung (v_B) ₀	cm ³	2,68	2,93
7. Luftgehalt im Gel v_B	cm ³	0,82	1,18
8. Quotient v_B/v_F	cm ³ /cm ³	0,137	0,139
9. Luftgehalt berechn. (v_B) _{ber.}	cm ³	0,807	1,141
10. $v_B/(v_B)_0 \cdot 100$	Proz.	30,6	40,5

Im Gel waren nach dem Verdampfungsvorgang 24,4 bis 34,4% der ursprünglich vorhandenen Flüssigkeitsmenge verblieben. Die Kondensation der verflüchtigten Anteile war nur unvollständig.

Da die Restflüssigkeit in der Membran auf Grund des Partialdruckes der Lösungsmitteldämpfe in der strömenden Luft bei Unterbrechung des Versuches fast nur aus Alkohol bestand, konnte unter Zugrundelegung eines für die Luftlöslichkeit in Alkohol bei 20° aus Tabellenwerten berechneten Bunsenschen Absorptionskoeffizienten $\beta = 0,1338$ der Luftgehalt der Gelflüssigkeit berechnet werden. Die für (v_B)_{ber} gefundenen Werte stimmen gut mit den gemessenen überein. Die Abweichung ist so gering, daß von einer meßbaren Übersättigung oder Anreicherung von Luft in dem Organogel bzw. der Membran nicht die Rede sein kann. Bei der Verdunstung des Lösungsmittels aus der Kollodiumlösung und aus dem sich daraus bildenden Gel entweicht also auch die dadurch überschüssig werdende Luft, und dabei stellt sich erwartungsgemäß das dem Bunsenschen Absorptionskoeffizienten entsprechende Lösungsgleichgewicht der Luft in der Gelflüssigkeit ein.

Ob ein Teil des im Gel imbibierten Alkohols durch Solvation gebunden ist und daher keine Luft löst, so daß der Luftgehalt der nicht gebundenen Flüssigkeit entsprechend höher ist, als es die auf die Gesamtflüssigkeit bezogenen Werte angeben, soll hier nicht untersucht werden.

Die Übereinstimmung der Werte v_B/v_F beweist die Reproduzierbarkeit der Messungen.

2. Der Luftgehalt der Trockengele

a) Versuchsmethodik

Die Membranen wurden durch Ausgießen von Kollodiumlösung auf eine Spiegelglasplatte und Eintrocknen an freier Luft hergestellt. Sie wurden in der oben beschriebenen Apparatur im Vakuum unter Lösen in luftfreiem Azeton auf ihren Luftgehalt untersucht.

b) Ergebnisse

Versuch I ist augenscheinlich eine Fehlmessung. Gemäß Versuch II und III ist bei den angewendeten Versuchsbedingungen im Trockengel keine Luft mehr nachzuweisen. Demnach ist die in dem Alkogel bei der Eintrocknung noch verbliebene Luftmenge bei der weiteren Trocknung der Membran vollständig mit den Lösungsmitteldämpfen entwichen. Auch mit dem McLeod-Mano-

Tabelle 1b

Versuch Nr.	Aufguß	Luftgehalt v_B	Membrandicke
I	22 ccm	0,05 ccm	0,0028 cm
II	20 ccm	0,00 ccm	0,0028 cm
III	70 ccm	0,00 ccm	0,0140 cm

meter konnte beim Auflösen der Membran in Azeton keine Gasabgabe, erkennbar an einer Druckzunahme in der Apparatur, festgestellt werden.

III. Theoretischer Teil

Während der Verdunstung des Lösungsmittels aus der Nitrozellulose-(Kollodium)-Lösung ändern sich das Flüssigkeitsvolumen und die Flüssigkeitszusammensetzung. Beide Faktoren zusammen bestimmen die in der Flüssigkeit gelöste Luftmenge und Geschwindigkeit und Ausmaß ihrer Änderung die Menge der bei der Verdunstung überschüssig werdenden Luft. Diese entweicht entweder, oder — falls sie das nicht oder nur unvollständig kann — sie müßte sich nachweisbar unter Übersättigung oder schließlich Blasenbildung im Gel und in der Membran anreichern.

Bei der physikalischen Trocknung eines Kollodiumaufgusses war aber keine meßbare Anreicherung der ursprünglich gelösten Luft weder im Organogel noch im Trockengel festzustellen.

Zur weiteren Erklärung dieses Resultats wurden 1. der Luftgehalt von Alkohol-Äther-Mischungen, 2. die Möglichkeit der Bildung von Gasblasen aus übersättigter Lösung und 3. die Aufrahmzeit von Luftblasen in der Kollodiumlösung abgeschätzt.

1. Von den in 22,7 ccm Kollodiumlösung bei 20° gelösten 2,68 ccm Luft ($\beta = 0,2021$) waren in den 6 ccm Gel-Flüssigkeit noch 0,82 ccm verblieben, und 1,86 ccm waren mit dem Lösungsmittel entwichen. Bei einem Verbleib im Gel bedeutete das eine 200 proz. Übersättigung. Unter der Annahme einer unveränderten Zusammensetzung des Lösungsmittels hätten mit den 16,7 ccm Flüssigkeit 1,97 ccm Luft entweichen und in den 6 ccm Gel-Flüssigkeit hätten 0,71 ccm Luft verbleiben müssen. Das Mehr von 0,11 ccm gegenüber dem berechneten Wert geht zurück auf eine infolge der Änderung der Flüssigkeitszusammensetzung veränderte Luftlöslichkeit.

Da im Zusammenhang mit der Frage nach dem Verbleib der Luft beim Verdampfen des Lösungsmittels und auf Grund obiger Rechnung die Änderung der Luftlöslichkeit mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels interessierte, wurde die Löslichkeit von Luft in verschiedenen Alkohol-Äther-Mischungen, die bei 20° und 760 mm Hg mit Luft gesättigt waren, untersucht. Die hierzu verwendeten handelsüblichen Flüssigkeiten enthielten etwas Wasser, auf dessen Entfernung jedoch verzichtet

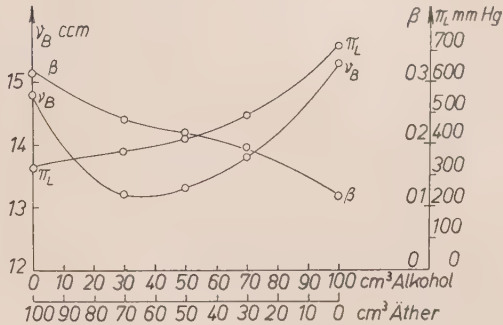


Abb. 4 Abhängigkeit des gelösten Luftvolumens v_B , des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten β und des Partialdruckes der Luft π_L vom Mischungsverhältnis Alkohol-Äther

wurde, da es nur auf den Charakter der Löslichkeitskurve ankam.

Die Abb. 4 stellt die Ergebnisse dar. Für den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten wurden folgende Werte gefunden:

Alkohol : Äther 100:0 70:30 50:50 30:70 0:100
0,1482 0,1953 0,2195 0,2405 0,3150

Das gelöste Luftvolumen durchläuft für das Gemisch 30 ccm Alkohol und 70 ccm Äther, das in seiner Zusammensetzung ziemlich genau dem Mischungsverhältnis der untersuchten Kollodiumlösung entspricht, ein Minimum. Alle anderen Mischungsverhältnisse besitzen eine größere Luftlöslichkeit, und der schließlich bei der vorzugsweisen Verdunstung des Äthers im Kollodiumgel verbleibende Alkohol enthält die größte Luftmenge im Volumen gelöst.

Tabelle 2

Menge cm^3	Flüssigkeit	Luftgehalt cm^3	Menge cm^3	Restfl.	Luftgehalt cm^3	Luftgehalt bei unveränderter Zusammensetzung cm^3	Überschuß cm^3
22,7 Kollodiumlösung		2,68	6 Alkohol		0,82	0,71	0,11
22,7 Äther-Alkohol		3,0	6 Alkohol		0,92	0,795	0,125
68,5 ÷ 31,5							

Bezieht man die Luftlöslichkeiten auf die Volumina der Kollodiumlösung bzw. der Gel-Flüssigkeit des Versuches I, (Tabelle 2), so findet man für Alkohol einen Löslichkeitszuwachs von 0,125 ccm gegenüber der Löslichkeit bei unveränderter Zusammensetzung, während ca. 2 ccm Luft in den Gasraum entwichen sind. Dies deckt sich mit den an Kollodiumlösung gefundenen Werten.

Das Anwachsen der Löslichkeit infolge Änderung der Flüssigkeitszusammensetzung steht in keinem Verhältnis zu der insgesamt bei der Verdunstung des Lösungsmittels aus der Kollodiumlösung entweichenden Luftmenge und kann daher als Puffer gegen eine Übersättigung keine Rolle spielen.

Wie Guyer und Tobler⁶⁾ bei der Untersuchung der Gasexsorption aus ruhenden Lösungen feststellten, ist hierfür im wesentlichen die Diffusion des Gases in die Flüssigkeitsoberfläche maßgebend, während die Evasion d.h. der Übergang des Gases in der Grenzfläche Flüssigkeit—Gas mit einer demgegenüber großen Geschwindigkeit erfolgt. Die Exsorption bei geringen und mittleren Unterdrücken ist bei ruhender Flüssigkeit so träge, daß es zu einer 2—4-fachen Übersättigung kommen kann. Dies läßt sich sicher auch auf ruhende Kollodiumlösungen übertragen. Nur kommt in unserem Falle als entscheidender Faktor die Verdunstung des Lösungsmittels hinzu.

Da nach den gefundenen Ergebnissen die Löslichkeitserhöhung infolge Änderung der Flüssigkeitszusammensetzung keine Rolle spielt und eine Übersättigung nicht nachzuweisen ist, müssen wir schließen, daß die Diffusion der Luft in der Kollodiumlösung hinreichend groß ist, so daß sie bei der relativ langsamen Verdunstung des Lösungsmittels mit den Lösungsmittelmolekülen an die Oberfläche und von hier aus in den Gasraum gelangt.

2. Angesichts des obigen Ergebnisses interessiert aber doch, ob überhaupt und unter welchen Voraussetzungen eine Anreicherung von Luft in der Kollodiumlösung in Form von Blasenbildung erfolgen könnte.

Eine Gasausscheidung aus übersättigten Lösungen in Form von Blasen ist möglich, wenn schlecht oder nicht benetzbare Flächen oder Fremdkörper zugegen sind⁷⁾⁸⁾, vorausgesetzt, daß die zur Keimbildung notwendige Arbeit aufgebracht werden kann. Jedes ausgeschiedene Bläschen befindet sich unter einem Gesamtdruck P , der sich aus dem Barometerdruck $P_B = II_L + II_D$, dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeit P_H und dem Oberflächenspannungsdruck $p_i = 2\sigma/r$ ⁹⁾ zusammensetzt:

$$P = P_B + 2\sigma/r + P_H \approx P_B + 2\sigma/r,$$

da P_H vernachlässigt werden kann.

Im Gleichgewicht ist also für einen bestimmten Gesamtdruck P eine bestimmte Blasengröße existenzfähig.

Für verschiedene Gesamtdrucke berechnete Blasengrößen $r_K = 2\sigma/P - P_B$ sind in der Tab. 3 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung von Äther-Alkohol-Gemischen wiedergegeben. Sie liegen bei Überdrücken von 1000—2250 mm Hg in den Grenzen $1,37\mu - 176\mu$.

Da die für Alkohol-Äther-Mischungen berechneten Blasengrößen die gleiche Größenordnung haben, und da bei der Gelbildung in dem Organogel des Kollodiums schließlich nur noch Alkohol

Tabelle 3

Zusammenhang zwischen Überdruck und Größe von Luftblasen $r \cdot 10^5$ in Äther-Alkohol-Mischungen. $P_B = 750$ mm Hg.

P mm Hg	100 Ä	70 Ä	50 Ä	30 Ä	0 Ä
		+ 30 A	+ 50 A	+ 70 A	+ 100 A
	Oberflächenspannung Dyn·cm ⁻¹				
	17,6	18,6	19,6	21,2	22,8
1000	10,6	11,18	11,80	12,75	13,7
1250	5,29	5,59	5,89	6,37	6,85
1500	3,53	3,72	3,92	4,24	4,56
1750	2,64	2,79	2,94	3,19	3,42
2000	2,12	2,24	2,36	2,55	2,74
2250	1,76	1,86	1,96	2,12	2,28

enthalten ist, beschränken sich die weiteren Überlegungen nur auf das System Alkohol-Luft. Die für diesen Fall geltenden Bedingungen für die Existenz von Luftblasen sind in der Tab. 4 enthalten. Hierin bedeuten:

P = Gesamtdruck in der Luftblase in mm Hg

II_L = Partialdruck der Luft in der Blase in mm Hg

II_D = Partialdruck des Lösungsmittels in der Luftblase, berechnet für Alkohol nach der Thomsonschen Formel.

r = Größe der Luftblase, nach der Cantorschen Formel berechnet

V = Volumen der Gasblase bei P mm Hg Innendruck in ccm

V' = Volumen des eingeschlossenen Gases bei Normaldruck

v_B = Luftgehalt von Alkohol bei Gleichgewicht mit der Luftblase (normaler Luftgehalt + Übersättigung), bezogen auf 6 ccm Flüssigkeit, berechnet aus dem Bunsenschen Absorptionskoeffizienten

v_a = Übersättigung in ccm, bezogen auf 6 ccm Flüssigkeit.

Bei Binnendrucken von 800—2250 mm Hg sind nach dieser Rechnung Luftblasen in der Größe $r = 6,84\mu$ bis 228μ im Gleichgewicht mit luftübersättigtem Alkohol beständig. Die entsprechenden Luftgehalte des übersättigten Alkohols betragen 0,874 bis 2,54 ccm bezogen auf 6 ccm Flüssigkeit (Mengen Gelflüssigkeit nach Versuch I), gegenüber der gefundenen Menge von 0,82 ccm.

Theoretisch genügte also eine Übersättigung von z.B. 6,7% in der Gelflüssigkeit als Voraussetzung für die Existenz von Luftblasen der Größe $2r = 13,68\mu = 1,35 \cdot 10^{-9}$ ccm. Es ist aber anzunehmen, daß zur Ausscheidung von Blasen größere Übersättigungen notwendig sind.

Eine Anreicherung von Luft in der Kollodiumlösung war zwar experimentell nicht nachweisbar. Berücksichtigt man aber, daß die Grenze der Nachweisbarkeit bei der verwendeten Apparatur bei ca. 0,05 ccm liegt, was in unserem Beispiel einer Luftlöslichkeit von 0,875 ccm in 6 ccm Gelflüssigkeit anstatt 0,82 ccm oder einer Übersättigung von 6,7% entsprechen würde, so könnten $0,16 \cdot 10^6$ Blasen der Größe $2r = 13,68\mu (= 1,35 \cdot 10^{-9}$ ccm je Luftblase) je ccm Gelflüssigkeit entstanden sein, ohne daß sie experimentell faßbar gewesen wären.

⁶⁾ Guyer, A. u. B. Tobler, Chem. Fabr. 7, 145, 265 (1934).

⁷⁾ Fricke, R. u. C. Rohmann, Z. f. Elektrochem. angew. physik. Chem. 29, 400 (1923).

⁸⁾ Fricke, R., Kolloid-Z. 68, 167 (1934).

⁹⁾ Cantor, Wied. Ann. 47, 399 (1892).

Tabelle 4
Größe von Luftblasen in mit Luft übersättigtem Alkohol

P =	800	840	1000	1250	15000	1750	2000	2250 mm Hg
$\Pi_D =$	43,99	43,98	43,96	43,93	43,89	43,86	43,83	43,79 mm Hg
$\Pi_L =$	756	796	956	1206	1456	1706	1956	2206 mm Hg
r =	68,4	38	13,7	6,85	4,56	3,42	2,74	$2,28 \cdot 10^{-5}$ cm
v =	$1,31 \cdot 10^{-9}$	$2,29 \cdot 10^{-10}$	$1,07 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	$1,68 \cdot 10^{-13}$	$8,6 \cdot 10^{-14}$	$4,97 \cdot 10^{-14}$ cm ³
v' =	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$2,44 \cdot 10^{-10}$	$1,36 \cdot 10^{-11}$	$2,25 \cdot 10^{-12}$	$7,77 \cdot 10^{-13}$	$3,82 \cdot 10^{-13}$	$2,24 \cdot 10^{-13}$	$1,16 \cdot 10^{-13}$ cm ³
$v_B =$	0,874	0,925	1,1	1,39	1,67	1,97	2,26	2,54 cm ³
$v_u =$	0,054	0,105	0,28	0,57	0,85	1,15	1,44	1,72 cm ³
=	6,72	12,5	34,2	69,5	104	140	176	210 Proz.

Wenn auch die Berechnungen die Möglichkeit der Existenz einer größeren Anzahl von Luftblasen in der Gelflüssigkeit ergeben, ohne daß sie experimentell nachweisbar sind, so sprechen doch die Ergebnisse der Untersuchungen für ein Entweichen der Luft durch Diffusion und Evasion, denn eine derart große Bläschenbildung hätte sich durch eine Trübung des Gels deutlich bemerkbar machen müssen. Das wurde aber niemals beobachtet, auch nicht als die Zusammensetzung der Kollodiumlösung durch Zugabe von Äther auf den linken Ast der v_B -Kurve verlegt wurde, so daß der Luftgehalt bei der Verdunstung des Lösungsmittels infolge Verringerung der Löslichkeit und gleichzeitig infolge Konzentrierung der Lösung herabgesetzt wurde.

3. Für den Fall, daß wirklich eine — wenn auch unter Umständen nicht nachweisbare — Ausscheidung von Luftblasen in der eintrocknenden Kollodiumlösung erfolgt, läßt sich anhand von Modellbetrachtungen beweisen, daß alle kleineren Blasen unterhalb einer kritischen Größe in dem Film verbleiben müssen. Die für die Binnendrucke von 800—2250 mm Hg berechneten Blasenradien liegen unterhalb dieser Schwelle. Größere Blasen können selbst dann zur Oberfläche entweichen, wenn sie noch relativ kurz vor der Gelatinierung gebildet werden.

Die Aufrahmzeit von Gasblasen in einer Flüssigkeit gehorcht dem Stokesschen Gesetz, sofern die Blasen hinreichend klein oder die Zähigkeit des Dispersionsmittels genügend groß ist, da sie sich dann noch wie feste Kugeln verhalten¹⁰⁾.

Bei der Aufrahmung der Gasblasen in einer eintrocknenden Kollodiumlösung ist nun zu berücksichtigen, daß sich die Viskosität und die Filmdicke bei der Verdunstung des Lösungsmittels ändern.

Die mit der Eintrocknung sich erhöhende Viskosität, die gesondert an einer größeren Kollodiummenge gemessen wurde, folgt der empirischen Gleichung (vgl. Abb. 5).

$$\eta - \eta_0 = a \cdot G^n$$

¹⁰⁾ Seeliger, R., Naturwiss. 36, 41 (1948).

η = Viskosität zur Zeit t in Poise
 η_0 = Viskosität zur Zeit $t = 0$ in Poise
 G = Gewichtsverlust der eintrocknenden Kollodiumlösung in %
 n = Konstante = 1,96
 a = Konstante = 0,00048

Für die sich gleichzeitig ändernde Filmdicke gilt die einfache Beziehung:

$$d = d_0 (1 - G/100).$$

Berücksichtigt man, daß eine Blase maximal den Weg $d - r = d'$ in der Filmschicht zurücklegen kann, wenn man annimmt, daß sie mit ihrem Mittelpunkt beim Aufsteigen die Flüssigkeitsoberfläche erreicht, so hat man zu berichten:

$$d' = d - r = [d_0 (1 - G/100)] - r.$$

Die Kombination dieser Gleichungen mit dem Stokesschen Gesetz ergibt für die Aufrahmzeit:

$$t_{max} = \frac{9 [d_0 \cdot (1 - G/100) - r] \cdot (\eta_0 + 0,00048 \cdot G^{1,96})}{2 r^2 \cdot g \cdot \rho_k}$$

$\rho_k = 0,77$ = Dichte der Kollodiumlösung,
 $\eta_0 = 0,1555$ P.

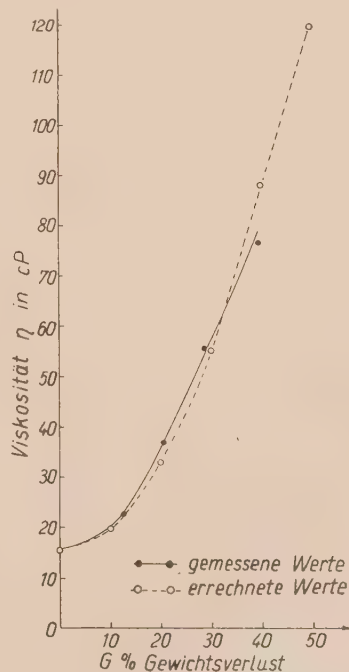


Abb. 5 Viskosität einer eindampfenden Kollodiumlösung

Tabelle 5

Maximale Aufrahmzeit $t_{\max}$ von Blasen mit dem Radius r in einer eindampfenden Kollodiumlösung in Abhängigkeit von Gewichtsverlust G %.

r	G = 0 Proz.	G = 10 Proz.	G = 20 Proz.	G = 30 Proz.	G = 40 Proz.	G = 50 Proz.	G = 60 Proz.
10^{-7}	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^{10}$	$3,6 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^{10}$
10^{-6}	$1,1 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^8$
10^{-5}	$1,1 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$
10^{-4}	$1,1 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^4$
10^{-3}	$1,1 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$	$4,3 \cdot 10^2$
10^{-2}	$9,6 \cdot 10^{-1}$	1,1	1,6	2,3	3,0	3,3	3,35
10^{-1}	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$					

Die nach dieser Formel für eine Filmdicke $d_0 = 0,1132$ cm (= Dicke des Aufgusses bei 20 cm Lösung auf eine Aufgußfläche von 15 cm Durchmesser) berechneten maximalen Aufrahmzeiten betragen je nach der Größe der Blase Bruchteile einer Sekunde bis 10^{10} Sekunden (Tabelle 5). Die mittleren Aufrahmzeiten sind $t_m = t_{\max}/2$, sofern $r \ll d$ und die Blasen gleichmäßig in der Lösung verteilt sind. Obige Gleichung gilt streng genommen nur unter der Voraussetzung einer sich während der Aufrahmung nicht ändernden Viskosität für den jeweiligen Verdampfungszustand G %. Unter Berücksichtigung der sich stetig ändernden Viskosität würde man höhere Aufrahmzeiten finden. Dies sowie irgendwelche Konvektionsströme im Film (Benardsche Wirbel) bei der Verdunstung des Lösungsmittels wurden nicht berücksichtigt, da es nur auf eine Überschlagsrechnung ankam.

Ist die Austrocknungsgeschwindigkeit die gleiche wie bei der Herstellung der Organogele, und erfolgt die Gelatinierung der Lösung ebenfalls nach etwa 2400 Sekunden, so können alle während der Eintrocknung des Aufgusses gebildeten Blasen mit einem Radius $r > 10^{-3}$ cm = 10μ aus dem Film entweichen, auch wenn sie noch ca. 5 Minuten vor der Gelatinierung gebildet werden. Unterhalb dieser kritischen Größe werden dagegen die beim Aufgießen vorhandenen oder bei der Verdunstung entstehenden Luftblasen meist im Film festgehalten, so daß sie zu einem Bestandteil des Hohlraumsystems werden müssen. Dies bedeutet also, daß die gemäß vorangehendem Abschnitt bei Binnendruck von 800—2250 mm Hg, entsprechend 6,7—210 % Übersättigung, existenzfähigen Luftblasen der Größe $r = 68,4 - 2,3 \cdot 10^{-5}$ cm zum größten Teil nicht mehr aus der eintrocknenden Kollodiumlösung entweichen könnten. Nur Blasen aus den oberen Flüssigkeitsschichten erreichen die Oberfläche.

4. Vermischt man Alkohol mit Wasser, so wird die Löslichkeit von Gasen in der Mischung bedeutend herabgesetzt¹¹⁾, und infolgedessen scheiden sich Luftblasen aus.

¹¹⁾ Müller, O., Ann. Phys. 37, 34 (1889); A. Just, Z. phys. Chem. 37, 342 (1901).

Auf Grund dessen müßten beim Wässern der Alkogelee, wobei der imbibierte Alkohol durch Wasser ersetzt wird und beide Flüssigkeiten sich auch in der Membran miteinander mischen, im Innern Luftblasen entstehen. Die Beobachtungen sprechen jedoch dagegen, denn stets bildeten sich die Blasen an der Membranoberfläche und auch bei einer Filmdicke von mehr als 1 cm nicht im Innern. Dabei ist in der Gelflüssigkeit immer noch so viel Luft gelöst, daß diese bei einer Ausscheidung in Form von Blasen ein Hohlraumvolumen von 0,2—0,3 erzeugen könnte.

5. Wenn auch keine Anreicherung von Luft in dem Kollodium-Alkogel und in dem Trockengel in meßbaren Mengen festgestellt werden konnte, so müssen mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Bildung und eines Verbleibs von Luftblasen in nicht nachweisbarer Menge im Film Untersuchungen der stereometrischen und elektrischen Struktur von Membranen, die in strömender Luft und zum Vergleich im Vakuum hergestellt wurden, entscheiden, ob die Gegenwart von Luft eine andere Membranstruktur entstehen läßt als ein Luftausschluß. Eine Luftmenge von 0,05 ccm z. B., die sich dem Nachweis entziehen könnte, würde je nach der Dicke der später untersuchten Membranen ein Hohlraumvolumen von 0,15—0,015 ausmachen.

Zusammenfassung

Nachdem in einer früheren Untersuchung¹²⁾ die Löslichkeit von Luft in filmbildenden Lösungen untersucht und ein z. T. beträchtlicher Luftgehalt gefunden worden war, wurde die in Kollodium-Alkogelen und Trockengelen (Membranen) verbliebene Restluftmenge bestimmt, um damit festzustellen, ob die in Kollodiumlösung gelöste Luft mit dem Lösungsmittel entweicht oder sich in der Restflüssigkeit anreichert und unter Bildung luftgefüllter Kapillarräume ausscheidet.

Es wurde festgestellt, daß im Gel nur noch so viel Luft gelöst zurückbleibt, wie theoretisch zu

¹²⁾ Manegold, E. und F. Peters l.c.

erwarten ist. Das Trockengel erwies sich als praktisch luftfrei. Demnach entweicht alle Luft mit dem Lösungsmittel in den überstehenden Gasraum.

Zur Aufklärung dieses Resultates wurde der Luftgehalt von Alkohol-Äther-Mischungen untersucht. Nach den gefundenen Ergebnissen spielt bei der Eintrocknung der Kollodiumlösung die Löslichkeitserhöhung für Luft infolge bevorzugter Verdampfung des Äthers keine Rolle gegenüber der bei der Verdunstung überschüssig werdenden Luft. Dies unterstreicht, daß die Luft durch Diffusion und Evasion entweicht. Berechnungen ergeben, daß bei 6,7—210% Übersättigung in der Lösung Blasen der Größe $r = 68,4 - 2,3 \cdot 10^{-3}$ cm existieren können. Je ccm Gelflüssigkeit könnten $6,16 \cdot 10^6$ bis $5,72 \cdot 10^{10}$ derartiger Luftblasen entstehen, ohne daß sie sich experimentell nachweisen ließen. Eine Trübung des Gels infolge Blasenbildung wurde aber nicht beobachtet.

Die Aufrahmezeit von Luftblasen $r < 10^{-3}$ cm ist in der eintrocknenden Kollodiumlösung so gering, daß sie praktisch vollständig zurückgehalten wür-

den, falls sie überhaupt entstehen, und daß sie zu einem Bestandteil des Hohlraumsystems werden müßten.

Eine Ausscheidung von Gasblasen etwa im Innern der Membran konnte beim Wässern nicht beobachtet werden.

Da auf Grund der Berechnungen ein Verbleib gewisser Mengen feinsten Bläschen im Film möglich ist, müssen Untersuchungen unter verschiedenen Bedingungen hergestellter Membranen entscheiden, ob die Gegenwart von Luft eine andere Membranstruktur entstehen läßt als ein Luftausschluß.

Die vorstehende Arbeit wurde am ehemaligen Institut für allgemeine und angewandte Kolloidkunde der TH. Dresden ausgeführt. Dessen Direktor, Herrn Professor Dr. E. Manegold, bin ich für die Anregung zu den Untersuchungen, sowie für die vielseitige Unterstützung bei ihrer Durchführung zu großem Dank verpflichtet.

*Aus dem Kolloid-Laboratorium des Hygienischen Institutes der Hansestadt Hamburg
(Direktor: Prof. Dr. Dr. Harmsen)*

Über die Randlinien- und Randwinkelhysteresen

Von K. Schultze

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Februar 1951)

Es soll in dieser Abhandlung versucht werden, einige der Fragen, die die kritische und anregende Darstellung der Randlinien- und Randwinkelprobleme durch v. Eichborn(1) aufgeworfen hat, einer Lösung näher zu bringen; dazu sollen kapillare Werte der Festoberfläche herangezogen werden, weil sie die Lage der Flüssigkeit bestimmen.

Die Ergebnisse der vor kurzem beschriebenen B-Zahl-Methode (2a) zur Bestimmung der Benetzbarkeit stehen in einem gewissen Gegensatz zu denen der Randwinkelmethoden, ganz besonders in Bezug auf die hydrophoben Stoffe. Diese Methoden finden nämlich für Paraffin, den „am meisten hydrophoben Stoff, den man kennt“ (3), einen Randwinkel bis etwa 108° , geben also keinen Anschluß an die bei 180° liegende Unbenetzbarkeit. Das ist eine Differenz, die so unwahrscheinlich anmutet, daß man an einen gemeinsamen Fehler aller Bestimmungen glauben möchte. Die B-Zahl-Methode zeigt demgegenüber eine reichhaltige Skala von Benetzbarkeiten der Paraffine. Unbenetzbares Paraffin wurde nicht gefunden, doch lagen einige Werte hart an deren Grenze; über einen besonderen Fall von Unbenetzbarkeit wird weiter unten berichtet werden.

1. Die Tropfengröße bei Randwinkelbestimmungen

Zunächst erscheint es notwendig zu bemerken, daß nach der Kapillartheorie der Randwinkel zwar unabhängig ist von der Lage und der Form der Grenzfläche sowie der Menge der Flüssigkeit, daß aber die Ausführung der Messung gerade auf diese Variablen Rücksicht zu nehmen hat. Es ist nämlich notwendig, daß man sich vor der Messung zu überzeugen hat, ob die Flüssigkeitsgrenzfläche, an deren Kontur man das Lineal anlegt, um die Richtung des freien Schenkels festzustellen, auch die Richtung fortsetzt, die die letzten Flüssigkeitselemente an der festen Wand haben und nicht durch Lage oder Form der Grenzflächen oder die Menge der Flüssigkeit aus dieser Richtung abgelenkt ist. Diese alte Forderung ist zwar oft schwer oder gar nicht erfüllbar, wenn aber der Schenkel des Randwinkels um z. B. 50° „hin- und herklappt“, so daß man zum „Mittelwert“ (4) greift, dann sitzt auch das „Scharnier“ (1c) weit ab vom letzten Element, statt in diesem seine Beweglichkeit völlig eingebüßt zu haben. Solche Bestimmungen mögen gelegentlich technisch brauchbar sein, doch gegen die Konstanz des Randwinkels, die nach v. Eich-

born sehr unterhöhlt ist, sagen sie m. f. nichts aus.

Bekanntlich verwendet man für Randwinkelbestimmungen Tropfen, deren Durchmesser 1 mm nicht überschreiten darf, damit die Erdanziehung außer Betracht bleibt (17. S. 252). Die B-Zahl-Bestimmung beruht jedoch darauf, daß jedes Material sich aus dem dargebotenen Wassertropfen nur so viel entnimmt, als seiner Art und seinem Zustande entspricht. Es kann daher die Randwinkel-Tropfengröße mit der Tropfengröße der B-Zahl-Methode nicht übereinstimmen. Die letztere scheint eine größere Berechtigung zu haben. Danach wäre der Tropfen der Randwinkelmethode oft zu groß, so daß man mit einem übervollen Tropfen arbeitet, der einen „Angriffswinkel“, also einen hysteretischen Winkel ergibt, der u. U. weit vom konstanten Wert entfernt liegt. Selbst ein Paraffin der mittleren B-Zahl 20 läßt nur eine Tropfengröße von 0,14 mm Durchmesser zu; für die reinen Paraffinkristalle, die Thießen u. Schoon (5) untersuchten, würden nur Tropfen unter 0,1 mm brauchbar sein. Wenn, wie von diesen Autoren, der Randwinkel mit einer Genauigkeit von zwei Stellen hinter dem Komma sicher sonst ganz einwandfrei bestimmt wurde, so muß auch die Tropfengröße dieser Sorgfalt entsprechen, zumal es ja hier um die Konstante geht; vielleicht würde sich dann auch der Anschluß an die Unbenetzbarkeit bei 180° finden lassen.

Eine Bestimmung mit so kleinen Tropfen durchzuführen, dürfte bei deren hoher Verdampfungs-geschwindigkeit nicht einfach, vielleicht sogar unmöglich sein. Dann wäre die Gasblasenmethode günstiger. Man sieht nämlich nach dem Taggart-schen Verfahren (6) — entsprechend dem kleinen Tropfen — eine kleine Gasblase auf der Oberfläche zurückbleiben; auch ihr Durchmesser muß von Material der festen Oberfläche abhängen. — Wenn nun der Durchmesser auf eine der beiden Weisen ermittelt ist, darf man nicht diesen Ermittlungstropfen zur Bestimmung benutzen, sondern muß einen neuen Tropfen oder Blase der richtigen Größe auf die Oberfläche setzen, um den Einfluß der Vorbenetzung zu vermeiden.

Eine weitere Berechtigung zu dieser Forderung an die Tropfengröße liegt in der durchaus gleichen Forderung, die für die Bestimmung der Oberflächenspannung in Kapillarröhrchen gestellt ist: Der Querschnitt des Kapillarröhrchens muß an der Stelle, wo der Meniskus steht, eine vollendete Kreisform besitzen. Mit anderen Worten: Nur die niedrigste kapillare Steighöhe der Flüssigkeit, die ein Querschnitt erzielen

kann, darf zur Messung verwendet werden; ein solcher ergibt nicht nur das kleinste Flüssigkeitsvolumen, sondern — unabhängig vom Radius — die kleinste Benetzungsfläche von ca. 90 mm². Jede Abweichung des Querschnitts von der vollendeten Kreisform bringt ein größeres „überevolles“ Flüssigkeitsvolumen und eine größere Benetzungsfläche mit sich und fälscht die Konstante. Es ist leicht, hysteretische Werte der Oberflächenspannung in Kapillarröhrchen un-runden Querschnitts zu erreichen, selbst wenn der Randwinkel einwandfrei ist; ebenso kann man leicht durch einen übervollen Tropfen auf ebener Festoberfläche hysteretische Werte des Randwinkels erhalten, selbst wenn die Oberflächenspannung einwandfrei ist.

2. Benetzen und Enthäften

Nach N. K. Adam (7) ist der kapillare Aufstieg zu verstehen als Differenz der freien Energien zwischen der ebenen Grenzfläche außerhalb der Kapillare und der gekrümmten Grenzfläche innerhalb derselben, wobei beide Grenzflächen kontinuierlich miteinander verbunden sind. Die Differenz dieser zwei Energiegrößen ergibt die treibende Kraft, mit der die Flüssigkeit in die Kapillare gedrückt wird; d. h. also die Benetzung. Im Gegensatz zu dieser Anschauung bedeutet nach Devaux (8) die Benetzung unmittelbare Berührung, wobei die Benetzbarkeit eine örtliche Eigenschaft ist, die nur dann ununterbrochen besteht, wenn sich die Oberfläche aus nur einer Atomart zusammensetzt; ist sie dagegen in einer Molekülschicht vorhanden, so ist sie auf einen Teil des Moleküls beschränkt*) — Diese Ansicht von Devaux bedeutet m. E. (2c) gegenüber der von Adam, die ähnlich schon L. Michaelis (9) entwickelte, einen Fortschritt und ist allein geeignet, die Randlinienlagen zu deuten.

Sie findet eine Bestätigung auch in folgender Beobachtung an der B-Zahl-Bestimmung: Beim Abziehen des Platinringes von einer untergelegten, schwach benetzbaren Paraffinoberfläche weicht der Wassertropfen, der sie anfänglich im ganzen Umfange des Ringes bedeckte, am Rande zurück; die bedeckte Fläche wird also kleiner, bis der Tropfen zerfällt. Das Zurückweichen des Randes besteht nun bei mikroskopischer Betrachtung aus zahllosen kleinen, serienweisen Abreißvorgängen, bei denen winzige Strecken der

*) s. hierzu R. Haul, Z. Elektrochemie 54, 156 (1950) insbes. über die Benetzbarkeit von Kristallflächen nach Tammann bzw. nach Stranski.

Wasserrandlinie sich losreißen und kleine Paraffinflächen überspringen, um auf anderer Linie erneut Fuß zu fassen. Daher bildet die Wasseroberfläche an der Randlinie keineswegs eine ideale Rotationsfläche. Wenn nun auch die Beobachtbarkeit dieser Vorgänge auf die narbige Oberfläche des Paraffins zurückzuführen ist, so sind doch offenbar die benetzbaren Bezirke diskontinuierlich auf ihr verteilt. Auch hier „klebt“ die Randlinie, wenn sie sich auch in umgekehrter Richtung als sonst bei der Hysterese bewegt. Vielleicht handelt es sich hier um ein echtes „Enthafte“ v. Eichborn (10b) hebt allerdings mit Recht hervor, daß dem Flüssigkeitshaften im allgemeinen keine reversibel durchführbaren Vorgänge zu Grunde liegen; dies ist ja auch — mit später zu erörterndem Vorbehalt — in der voraufgehenden Abhandlung an dem Ablösen der benetzbaren Paraffinschicht mit Hilfe der an ihr haftenden Gelatineschicht bestätigt worden. Darum ist es auch wahrscheinlich, daß das obige „Enthafte“ des Tropfens nicht ohne tiefer gehende Wirkung vor sich geht. Entweder also bleiben bei dem serienweisen Abreißen Flüssigkeitsspuren zurück, oder die Paraffinoberfläche wird aufgeraut. Letzteres hat insofern eine erhebliche Wahrscheinlichkeit für sich, als ja Wasserberührung für Paraffine stets eine Verbesserung der Benetzbarkeit mit sich bringt.

3. Die Oberflächenbeschaffenheit der benetzbaren Paraffine

Ideal-ebene Oberflächen gibt es bekanntlich nicht; selbst polierte Oberflächen sind nach Beilby (10) noch in den kolloiden Dimensionen rau. Daher sind die Rauigkeiten so oft die Veranlassung zur Hysterese des Randwinkels. Wenzel (11) hat vorgeschlagen, einen Faktor für die Rauigkeiten einzuführen, der der Vergrößerung der Fläche entspricht: Wenn der Randwinkel an der ideal glatten Oberfläche 90° beträgt, so wird nach seiner Regel der Winkel infolge Rauheit vergrößert; ist er geringer als 90° , so wird er verkleinert. Je rauher eine Körperoberfläche ist, um so stärker werden sich seine wasseranziehenden und -abstoßenden Eigenschaften ausprägen. Auch N. K. Adam und Jessop (4) haben sich in diesem Sinne geäußert; für sie liegt das Zustandekommen der Hysterese sogar in einer einfachen Reibung der Flüssigkeit an der Oberfläche. Da es sich hier um kapillare Geschwindigkeit handelt, so kann aber Reibung gar nicht in Frage kommen (2b), (14), (15).

In der voraufgehenden Abhandlung haben die Paraffine durch Wasserbehandlung eine rauhere Oberfläche bekommen und dabei — im Gegensatz zu Wenzels Regel — ihre Benetzbarkeit außerordentlich verbessert. Wenn man nun Devauxs benetzbare Bezirke enger aneinanderückt, so muß sich eine besser benetzbare Oberfläche ergeben; umgekehrt muß

man die Benetzbarkeit eines Stoffes dadurch vermindern können, daß man die Abstände der benetzbaren Bezirke vergrößert. Beide Abstandsänderungen kann man durch Krümmungsänderungen der Oberfläche erreichen.

Mit Hilfe der B-Zahl-Bestimmung ist nun bekräftigt worden, daß Paraffine in planer Fläche für Wasser nicht unbenetzbar, sondern nur mehr oder weniger schwer benetzbar sind; man kann also Devauxs Anschauung auf sie anwenden: es sind benetzbare Bezirke vorhanden, doch sind sie weitläufig verteilt. Die starke Verbesserung dieser Benetzbarkeit bis zum spontanen Ausbreiten des Wassers, welche die Paraffine infolge ihrer Wasserbehandlung erfuhren, kann nicht ihre chemische Substanz verändert haben, sondern hat offensichtlich ihre Oberfläche aufgeraut und damit ihren Dispersitätsgrad gesteigert. Dieser höhere Dispersitätsgrad wird viele benetzbare Bezirke freigelegt und auf engem Raum an der Oberfläche zahllose Kapillarwände vereinigt haben. Damit stimmt überein, daß diese Oberflächen ihren Glanz verloren, ein mattes, milchiges Aussehen angenommen haben und sich mit Methylblau anfärben lassen; ferner beweist die Tatsache, daß Gelatine sich so fest in der Paraffinoberfläche verankert und die benetzbare Paraffinschicht mit der Gelatine von dem darunterliegenden unveränderten Paraffin abgezogen werden kann, das Vorhandensein einer tiefergehenden Strukturierung; das abgezogene Paraffin erscheint unter dem Mikroskop als hyalines Häutchen. Es ist also eine Art Gel entstanden, das ein Kapillarsystem kolloider Größenordnung darstellt.

Strukturnachweis durch Ausblühen

Um die Kapillarstruktur dieser Gelhaut eindeutig zu beweisen, wurden Ausblühungsversuche mit Salzen angestellt, zu deren Voraussetzung bekanntlich beste Benetzung gehört (2f).

Das kapillare Aufsteigen der Salzlösungen an den trockenen Paraffinstreifen erfolgte verhältnismäßig langsam; bei schmalen (1 cm) Streifen hinderte der auf der Luftseite vorhandene große Randwinkel herumgreifend die Lösung am richtigen Berühren der Wasserseite, was durch Tiefersetzen verbessert werden konnte; oder es wurden zwei Streifen mit ihren Wasserseiten aufeinander gelegt, von außen vorsichtig glättend zusammengedrückt und dann in die Gefäße gestellt. Dadurch ergänzten sich die schmalen, anfänglich widerstrebenden Kapillarsysteme zu gut leitenden Systemen. Die Ausblühungen wuchsen außer auf den freien

Flächen besonders an den Schnittkanten hervor, an denen die leicht benetzbare Gelsubstanz sich vor dem Messer wie vor einem Schneepflug gehäuft hatte und angeklebt war und eine besonders gute kapillare Leitung abgab. — Selbsttätig fand sich noch ein weiterer Beweis: Eines dieser doppelwandigen Systeme bestand aus einem sehr weichen Paraffin; nachdem bereits auf halber Höhe das Salz ausgeblüht war, bog sich das Paraffin unter dem Gewicht der immer weiter aufwärts ziehenden Lösung nach außen über den Rand des Glases abwärts um und bildete einen Heber, aus dem, wenn auch langsam, doch so lange, wie Lösung nachgefüllt wurde, Lösung abtropfte.

Mit dem Gelingen des Ausblühens der Salze bis zu einer Höhe von 10 cm oberhalb des Lösungsniveaus und ferner der Heberbildung, die monatelang in Tätigkeit war, ist die kapillare Struktur der Rauigkeit der benetzbaren Paraffinschicht bewiesen. —

Die Aufrauung der Oberflächen wird in den letzten Jahrzehnten mit zunehmender Planmäßigkeit durchgeführt (2g). Entweder werden die „Täler“ gebraucht, meistens im Sinne der Kapillarität, oder es werden die „Bergspitzen und -Rücken“ in ihren besonderen Fähigkeiten ausgenutzt, worüber Wo. Ostwald (10b) grundlegend berichtete. Der Gesamtzustand aufgerauhter Oberflächen fördert bereits im mikroskopischen Gebiete die Benetzbarkeit (16), in der kolloiden Größenordnung fand er in ihren höchsten Werten zunächst beim Paraffin seinen Ausdruck. Auch Siedler (16) kolloidisiert m. E. durch Schleifen unter Wasser die Oberfläche zahlreicher Mineralien und macht sie dadurch alle gleichmäßig gut benetzbar; ebenso wie beim Paraffin werden durch diese Behandlung die feinen Benetzbarkeitsunterschiede, die tatsächlich zwischen den Mineralien bestehen, vernichtet und egalisiert. — Danach ist die Verbesserung der Benetzbarkeit durch Kolloidierung der Oberfläche ein Phänomen von großer Allgemeinheit. Den Zwischenstufen nachzugehen dürfte aufschlußreich sein.

Auch der folgende Versuch beweist die kapillare Struktur des benetzbaren Paraffins, zeigt jedoch außerdem, in welchem Zusammenhang die Regel von Wenzel zu Recht besteht.

Ein Paraffin (Nr. 1 d. voraufg. Abh.) war gemäß Devaux' Sondervorschrift einige Zeit mit Wasser gekocht worden; wonach seine Wasserseite zunächst glasig aussah. In diesem noch feuchten Zustand ergab es in einfachen Streifen angesetzt Ausblühungen. Hatte jedoch das Paraffin Zeit gehabt auszutrocknen (die auffallend kurz war), so war die Benetzbarkeit verschwunden.

Die ziemlich dicke Gelschicht war kreideweiß geworden und ließ eine erhebliche, wenn auch gleichmäßige Rauigkeit erkennen. U. d. Mikr. erschien die ganze Oberfläche übersät mit etwa $\frac{1}{10}$ mm dicken, gestielten und ungestielten kreideweißen Kugeln mit blumenkohlartiger Oberfläche. Der Versuch, die B-Zahl dieser trockenen Streifen zu bestimmen, scheiterte, weil der Tropfen stets abgewiesen wurde, so oft er sich der festen Oberfläche näherte. Es kam zu keiner Tröpfchenabgabe, und für die Adhäsion fanden sich praktisch Nullwerte. Die Wasserseite dieses gekochten Paraffins war also im trockenen Zustand unbenetzbar, ein Fall, wie er während der voraufgehenden Arbeit auch für die Luftseiten vergeblich gesucht wurde. Nun fand sich aber, daß längeres Liegen unter Wasser zunächst die silberne Luftschicht verdrängte und die kreideweiße Haut wieder in den glasigen Zustand zurückverwandelte. — Der geringe Betrag der Benetzungsgeschwindigkeit war also die Veranlassung gewesen, daß die Ausblühungsversuche zunächst ohne Erfolg blieben und das Ergebnis der B-Zahl-Bestimmung negativ ausfiel. Man könnte diesen Fall geradezu als „Pseudobenetzbarkeit“ ansprechen, wenn nicht die Möglichkeit bestände, daß Unbenetzbarkeit stets zeitbegrenzt (18) ist. — Ähnliches erlebten Freundlich und Mitarb. (12) mit Quarzpulvern, die sie mit Hilfe von Farbstoffen schwer benetzbar zu machen wünschten. Die gefärbten Pulver schwammen unbenetzt auf dem Wasser, aber zu kleinen Kegeln gehäuft imbibierten sie Wasser, wenn auch mit größerem Zeitaufwand, doch so vollkommen, daß Freundlich von dem „Überraschenden“ spricht, das in dem „anscheinend starken Gegensatz zwischen Benetzbarkeit und Benetzungsgeschwindigkeit“ bestand.

4. Schwer benetzbares Glas

Beim Glas ist der Einfluß der Krümmungsformen auf die Benetzung bereits seit längerer Zeit bekannt (2g). Die Emanzipation vom kreisrunden Querschnitt brachte die Aufspaltung des Meniskus der E-Kapillaren in die Meniskusarme der G-Kapillaren und damit die Vergrößerung der Benetzungsfläche. Auch beim Glas steigert sich also die Benetzbarkeit mit Zunahme des Krümmungsgrades. Glas und Paraffin unterscheiden sich hierbei insofern, als die aus dem Schmelzfluß erstarrte ebene Oberfläche beim Paraffin schwer benetzbar ist, also eine hohe B-Zahl hat, indessen sie beim Glas recht gut benetzbar ist und folglich eine niedrige B-Zahl hat. Während nun für Paraffin die leichte Benetzbarkeit als Folge seines Erstarrens auf einer Wasseroberfläche gefunden wurde, ist die Schwerbenetzbarkeit beim Glas noch nicht aufgefunden bzw. erkannt worden, obwohl sie oft genug verifiziert wird. Folgt man nämlich zu diesem Zwecke der Devauxschen Vorstellung, so hat man die Dichte der benetzbaren Bezirke herabzusetzen. Das kann nur durch Herabsetzung der Krümmung geschehen, also

durch Herstellung negativer Krümmungsformen. Hierzu gehören Kugel und Zylinder, also ganz allgemein Rotationsoberflächen; ebenso gehören zu ihnen die besonders wichtigen Kanten. Durch Wo. Ostwalds Darstellung (10b) ist die Besonderheit der Lage der Kanten hervorgehoben worden, die eine größere Anzahl von Freiheiten mit sich bringt und Adsorptionsfähigkeiten weitgehend zum Verschwinden bringt. Im folgenden soll nun verdeutlicht werden, daß auch ihre Benetzbarkeit sehr gering ist, damit soll gesagt sein, daß die Kanten eine der schwer benetzbaren Formen des Glases darstellen. Naturgemäß geben sich solche Formen fast stets durch Hysterese-Erscheinungen zu erkennen.

Einstoff- und Zweistoffhysterese. Das Herumgreifen des Randwinkels von der Luftseite des Paraffinstreifens auf dessen Wasserseite konnte — wie oben gesagt — bei schmalen Streifen die Benetzung der Wasserseite erheblich behindern*). Am gleichen Paraffinstreifen können somit zwei sehr verschieden große Randwinkel hervorgerufen werden, wenn das Paraffin streckenweise in den kolloiden Zustand versetzt wird. Es kann also die Wasserseite zu schmal und damit die Anzahl der Bezirke zu gering sein, um den Einfluß des großen Randwinkels zu überwinden. Das entspricht den Ergebnissen von Voet und van Elteren (13), sowie von Devaux (8), die zeigten, daß Farbstoffe sowie Wachs oder Öl Glas nur zu einem kleineren Teil in einfacher Moleküllage zu bedecken brauchen, um es unbenetzbar zu machen. Hier wie dort hängt das Ergebnis davon ab, wie groß der Wassertropfen in Bezug auf die benetzbare Fläche ist. Ein genügend kleiner Tropfen würde eben das freiliegende Glas doch so benetzen, als ob kein schwer benetzbarer Stoff zugegen wäre. Diese Unbenetzbarkeit ist also die eines Systems und nicht die eines einfachen Stoffes.

Einstoffhysterese und „Kanteneffekt“. v. Eichborn (1a) nennt den Einstoff-Hysterese-Fall der Tauchplatte, der jedoch ein Zweizeiten-Ergebnis ist: In seiner Abb. 1 sieht man eine Glasplatte in schmalen Profil, die in Wasser auf- und niedertaucht, wobei die Randlinie des Wassers mit herabgezogen wird, also „klebt“, und beim Heben hochgezogen wird. Für

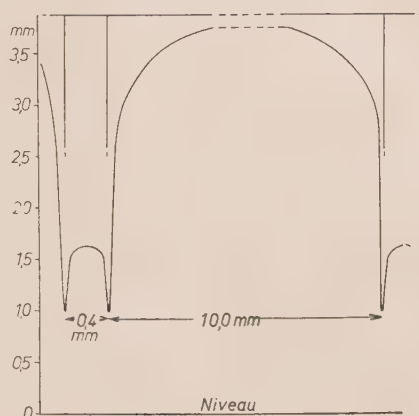


Abb. 1 Die von der benetzten Glasplatte in die Zeichenebene gelegte Randlinie des Wassers senkt sich an den Kanten zwischen den 0,4 mm breiten Schmalseiten von 1,77 mm Höhe und den 10,0 mm breiten Breitseiten von 3,64 mm Höhe auf ca. 1,0 mm hinab

Kapillarröhren, die zur Oberflächenspannungsmessung benutzt werden sollten, ist diese Hysterese ja schon sehr lange bekannt, und es ist daher auch sicher, daß das Wasser auch dann spontan aufsteigt, wenn es in einer sauberen, doch gealterten Kapillare einen nicht ganz kleinen Randwinkel aufweist. Die Adamsche Vorstellung der kontinuierlichen Benetzungshaut und -Energie trifft daher weder für die Tauchplatte noch für die Kapillare zu, denn sie darf keine Hysterese zulassen; Adam deutet sie daher auch als Reibungseffekt. Dagegen müssen nach Devauxs Vorstellung die diskontinuierlich angeordneten Benetzungsbezirke aufs äußerste empfindlich gegen geringste Unebenheiten der Festoberfläche sein, die sofort ihre Verlagerung, Vereinzelung und Häufung mit sich bringt. Danach kann es eine totale Benetzung von Glasoberflächen durch Wasser nicht geben, und Randwinkelhysterese ist der normale Zustand der nicht präparierten Glasoberfläche. Eine Bestätigung hierfür kann man bereits in der Winkelstreuung bei der Bestimmung durch zahlreiche Autoren (17) sehen; eine weitere in der Präparierung von Glas zur besten Benetzung mit Hilfe chemischer Lösungen, die offenbar eine beschleunigte Quellung seiner Oberfläche, also einen Zustand höherer Dispersität schafft; einen Zustand, der wie beim kreideweißen Paraffin bei Austrocknung schnell vergeht.

Indessen wird die Randlinie an der Glasplatte nicht allein durch den Randwinkel bestimmt. Das geht aus ihrem Verlauf hervor, wenn sie dem Glas bestens benetzend anliegt. Es ist aus der in der Abb. 1

*) Auch das Verfahren der kleinen drehbaren Plättchen zur Bestimmung des Randwinkels muß unter diesem Gesichtspunkt kritisch betrachtet werden. (1a, S. 116).

projizierten Randlinie ersichtlich, daß an den Schmalseiten (4 mm) das Wasser niedriger steht als an den Breitseiten (10 mm), und daß es außerdem in der Mitte jeder Seite höher steht als an den Kanten. Nimmt man letztere zur Dicke einer Kunstseidenfaser an, so ist der Aufstieg nur einige Hundertstel mm hoch; es ist aber ein wesentlich höherer Wert, den man an den Plattenkanten sieht. Nach der Wölbung des Wassers zu schließen, ist dieser Wert durch den Einfluß der Seiten erhöht, während er selbst die Randlinie der Seiten „herabzieht“. Es sieht infolgedessen so aus, als wenn die Randlinie an den Kanten „klebt“, was aber nicht der Fall ist, denn sie behält ihre relative Stellung beim Auf- und Niedertauchen bei.

Nach I. Traube (15) ist es kein Gegenargument und daher nicht sicher, daß der Randwinkel entlang der Randlinie gleich niedrig ist, und daß es keine hysteretischen Winkel gibt; ihre Messung dürfte schwierig sein, ihre Berechnung aus dem Kurvenverlauf (2d, S. 304) war nicht befriedigend, weil bei der Kleinheit des Objektes nicht festzustellen war, ob die Kurven, an die man das Meßlineal anlegt, die gleiche Richtung wie die letzten Flüssigkeitselemente am Glase hatten.

An der Tauchplatte ist also an einem Stoff und auch gleichzeitig eine ausgesprochene Randlinienhysterese vorhanden, die überdies keine Randwinkelhysterese zu haben scheint. Letzteres ist auch wahrscheinlich, weil keine wasserabstoßenden Kräfte zweiter Substanzen vorhanden sind; vielmehr der Verlauf der Randlinie ein Ausdruck dafür ist, daß hier ein kapillarer Aufstieg seine höchste Grenze erreicht hat. In dispersen Systemen mit Einzelkornstruktur bildet sich diese Wölbung deswegen ohne gerades Zwischenstück aus, weil sie drei Dimensionen zur Verfügung haben.

Auch die Randwinkelhysterese ist eine dreidimensionale Erscheinung nicht nur des Flüssigkeitswulstes wegen, sondern auch weil die wasserabstoßende Substanz über die Ebene des benetzbaren Stoffes hervortritt, oft ihr direkt aufliegt. Die Glaskanten liegen natürlich in einer Ebene mit den Flächen, und es wäre möglich, daß nur wegen dieser Lage kein Randwinkel an ihnen ausgebildet wird, während doch die Randlinien-Kurve verringerte Benetzbarkeit bedeutet. So ergibt sich die Frage, ob beim Glas die Kanten den Seiten gegenüber die gleiche benetzungshindernde Rolle spielen wie die schwer benetzbare Luftseite beim Paraffin gegenüber der leichtbenetzbaren Wasserseite.

Je schmaler die Glasplattenbreite (2a) ist, desto geringer ist die Anzahl der benetzbaren Bezirke gleicher Höhe und damit die Höhe des Wasseraufstiegs. Die Senkung der Randlinien bleibt dagegen unverständlich, wenn man der Vorstellung von N. K. Adam folgt.

Tabelle 1

Glasplatten			Glasstäbe			
Wandbreite	Randlinien-Höhe	Benetzte Fläche	Durchmesser	Umfang	Randlinien-Höhe	Benetzte Fläche
mm	mm	mm ²	mm	mm	mm	mm ²
10,0	3,64	36,0	10,4	32,0	3,16	103,0
2,0	2,71	5,4	6,0	18,9	2,72	51,0
1,6	2,57	4,0	4,2	13,2	2,52	33,0
1,3	2,47	3,2	2,0	6,3	1,76	11,0
1,0	2,36	2,3	1,2	3,8	1,59	6,0
0,6	1,99	1,1	0,49	1,5	0,75	1,2
0,4	1,77	0,7				

Bei der Glasplattenbreite von 2 mm liegt der höchste Punkt der Randlinie 2,7 mm über dem Niveau; krümmt man nun — um die einfachste Form der Rauung hervorzurufen — diese schmale Seite nach innen, so daß ihr unendlich großer Krümmungsradius auf 0,2 mm zusammenschrumpft, so ergibt sich eine offene Kapillare mit 2 mm Innenquerschnittslänge. — Diese der Länge nach offene Kapillare wurde vom Verf. durch Aufschleifen einer Kapillare elliptischen Querschnitts nachgebildet. — In dieser Kapillare reichte das Wasser in Vollfüllung bis 26,5 mm, während der Meniskusarm, das Zeichen überragender Randlinienhysterese, sich in dem untersuchten Beispiel noch 40 mm höher reckte. Die benetzte Glasfläche betrug bis 26,5 mm Höhe: 53 mm², während die der obigen ungekrümmten Plattenseite nur etwa 5,4 mm² aufwies.

Da in beiden Fällen die benetzte Fläche von scharfen Kanten begrenzt war, ergibt sich, daß allein die Krümmung die so erheblich gesteigerte Benetzung hervorrief. Das Glas der Platte hat also demnach auf der Schmalseite zu wenig benetzbare Bezirke nebeneinander in gleicher Höhe, um so hoch zu benetzen wie die Breitseite von 10 mm, die ja auch noch kein Optimum darstellt, sondern dazu unendlich breit sein muß (14). Umgekehrt wirkt sich die negative Krümmung der Glasstäbe aus. Bei diesen sinkt — im Gegensatz zu den Kapillarröhrchen — die Steighöhe mit dem Radius. Am Glasstab von 2 mm Umfang beträgt sie nur noch ca. 1 mm, so daß eine Benetzungsfläche von nur 2 mm² resultiert. Bei dieser negativen Krümmung liegen die benetzbaren Bezirke noch weiter auseinander als an der planen Fläche.

Besonders deutlich wird diese Art der Randlinienhysterese in G-Kapillaren (2b), deren unrunder Querschnitt die Form des üblichen Meniskus völlig verzerrt und sogar zum Verschwinden bringen kann. In einem sternförmigen Querschnitt reihen sich Krümmungen positiver, unendlicher und negativer Radien dicht aneinander und vereinigen alle oben besprochenen Formen auf engstem Raum. Taucht man eine solche Kapillare in Wasser, so füllen sich zunächst die starken, dann die schwachen Krümmungen zwischen den senkrechten, sich nicht benetzenden einspringenden Kanten mit aufsteigenden Meniskusarmen bis zur oberen Kapillaröffnung; dann folgt der Meniskus, der die Kanten quer überbrückt und auf niedriger Höhe stehen bleibt. Die Benetzungsfläche ist hier, wie schon im Anfang gesagt, größer, fast immer sehr viel größer, als wenn die Kapillare bei gleichem Umfang einen kreisrunden Querschnitt hätte; denn schon der Meniskus liegt höher, weit darüber hinaus recken sich hysteretisch die die Randlinie der Meniskusarme im außerordentlich steilen Zickzacklinien. Im Innern einer solchen Kapillare ist der ungewöhnlich hohe Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine Gewähr dafür, daß an der Randlinie keine Eintrocknung erfolgt, sie infolgedessen leicht hin- und hergleiten kann gemäß der Freundlichen Gleichgewichtsforderung. Die starke Verzerrung der Randlinie läßt auch eine Randwinkelhysterese erwarten, doch ist davon nichts zu erkennen, alle Winkel, die das Wasser mit seinen Meniskusarmen an den langen in das Kapillarinnere einspringenden Kanten bildet, scheinen gleich und nahe Null Grad zu sein. Danach wäre auch hier die Randlinienhysterese keineswegs an eine Randwinkelhysterese gebunden.

Senkt man nun die Kapillare tiefer in das Wasser hinein, so erreichen zunächst auch die kürzeren Meniskusarme die obere scharf abgeschnittene Kapillaröffnung. Aber weder die einen noch die anderen können ihren scharfen quergestellten Glasrand überschreiten; damit bilden sich nun um ihn Randwinkel in allen Größen aus, während die vorher dezimeterlangen Meniskusarme von unten her zusammenschrumpfen und mit dem aufsteigenden Meniskus verschmelzen, so daß nur noch ein nahezu planer Wasserspiegelmeniskus resultiert, der alle hysteretischen Winkel zu einem Randwinkel von 90° verschmilzt. Diese Kante ist also einerseits wegen ihrer Krüm-

mung, die eine besonders geringe Dichte ihrer benetzbaren Bezirke hat, unbenetzbar, andererseits auch ihrer Lage nach geeignet, hohe Randwinkel hervorzurufen. Man kann also auch beim Glas durch Aneinanderreihung verschiedener Oberflächenausformungen zu einer gleichzeitigen, von nur einem Stoff getragenen Hysterese der Randlinie und des Randwinkels gelangen.

Wenn man die Kapillare statt in Wasser in eine Salzlösung stellt, so beginnt sie an den Spitzen der Meniskusarme auszublühen. Hierbei bildet sich der erste Kristall hart unterhalb der unbenetzbaren Kante. Infolgedessen steigt die Lösung an dieser Stelle etwas höher, so daß sich über dem ersten ein zweiter Kristall abscheidet, nun aber unter Benutzung der Kante, deren unzureichender Benetzungsgrad sich dem des dicht anliegenden Kristalls addiert, so daß jetzt in der Raumeinheit genügend Benetzungsbezirke vorhanden sind. Es geschieht also genau das, was das Gesetz der ungleich breiten parallelen Platten (2è) vorschreibt. Die Lösung wird nun gemeinsam von Kristall und Kante zunehmend schneller aufwärts geleitet und auf der Fläche des Glasquerschnitts zur Kristallisation gebracht [Fotos s. (2f), S. 7].

Die bisher bekannte Form des „Kanteneffektes“, die im wesentlichen durch die Arretierung eines auf einer schräg gestellten Glasplatte herablaufenden Tropfens repräsentiert wurde (1b), dürfte durch die hier vorgetragenen Formen gerade infolge der Fülle ihrer Möglichkeiten eine bessere Ablösung erhalten haben; die Devauxsche Vorstellung der dispers angeordneten Benetzungsbezirke kommt der kapillar gut definierten Oberfläche für das Verständnis der Randlinien- und Randwinkelhysterese ausgezeichnet entgegen.

Zusammenfassung

Auf Grund der aufgefundenen Benetzbarkeit des Paraffins wird vorgeschlagen, für die Tropfengröße bei Randwinkelbestimmungen die B-Zahl-Bestimmung zu befragen.

Die Vorstellung von Devaux über die Beschränkung der Benetzbarkeit auf bestimmte Bezirke der Moleküloberfläche wird auf das Gebiet der Randwinkel- und Randlinienhysterese in Anwendung gebracht. Krümmungsänderungen an der Festoberfläche sind gleichbedeutend mit Änderungen des Dispersitätsgrades; sie ändern die Dichte der in der Oberfläche dispers angeordneten benetzbaren Bezirke, was an Paraffin und Glas demonstriert wird. Im Zusammenhang mit früheren Ergebnissen über Rauigkeit wird die Kapillarstruktur leicht benetzbarer Paraffinoberflächen unter Anwendung von Ausblühungsvorgängen bewiesen. Der Zusammenhang zwischen Unbenetzbarkeit und Benetzungsgeschwindigkeit wird an Paraffin bestätigt.

Hält man Ein- und Zweistoffhysteresen auseinander, so erscheint die Randwinkelhysterese als dreidimensionaler Vorgang gegenüber der zweidimensionalen Randlinienhysterese. Das erlaubt die Erkennung der verschiedenen Formen des Kanten-effektes als kapillares Ergebnis im Sinne der Devauxschen Vorstellung.

Literatur

- 1) v. Eichborn, J.-L., a) Kolloid-Z. **107**, 107 (1944); b) **109**, 62 (1944); c) **112**, 141 (1949).
- 2) Schultze, K., a) Kolloid-Z. **121**, 57 (1951); b) **90**, 268 (1940); c) **55**, 11 (1931); d) **62**, 294 (1933); e) **57**, 277 (1931); f) Das Ausblühen der Salze (Dresden und Leipzig 1936); g) Kolloid-Z. **35**, 76 (1924).
- 3) Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937).
- 4) Adam, N. K. und Jssop, J. chem. Soc. London **127/II**, 1863 (1925).
- 5) Thiessen, P. A. und E. Schoon, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 1 (1940).
- 6) Taggart, s. W. Petersen, Schwimmaufbereitung 144 (Dresden und Leipzig 1936).

- 7) Adam, N. K., The physics and chemistry of surfaces 16 (Oxford 1930).
- 8) Devaux, H., Kolloid-Z. **58**, 129, 266 (1932).
- 9) Michaelis, L., Dynamik der Oberflächen (Dresden und Leipzig 1909).
- 10) Ostwald, Wo., a) Kolloid-Z. **68**, 103 (1934); b) Kolloid-Beih. **32**, 1ff. (1931).
- 11) Wenzel, R. N., Ind. Eng. Chem. **28**, 988 (1936); s. auch Valkó (3), 586.
- 12) Freundlich, H., O. Enslin und G. Lindau, Kolloid-Beih. **37**, 242 (1933).
- 13) Voet, A. und I. F. van Elteren, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 923 (1937).
- 14) Volkmann, R., Wied. Ann. Phys. Chem. N.F. **11**, 176 (1880).
- 15) Traube, J., J. prakt. Chem. N.F. **31**, 177 (1885).
- 16) Rehbinder, P., Kolloid-Z. **65**, 273 (1933); P. Siedler, Kolloid-Z. **68**, 89 (1934); M. Abribat und A. Donon, C.R. **208**, 1881 (1939).
- 17) Haller, W., Kolloid-Z. **53**, 251 (1930).
- 18) Hofmann, F. B., Z. physik. Chem. **83**, 385 (1913); I. Sven-Nilsson, Kolloid-Z. **69**, 230 (1934); A. Pockels, Kolloid-Z. **62**, 1 (1933); H. Lampert, Kolloid-Z. **60**, 3 (1932).

Bücherbesprechungen

Elektrochemie. 1. Teil: Theoretische Grundlagen.

Von A. Stieger-Winterthur, 138 Seiten mit 23 Abb. (Zürich 1947, Rascher-Verlag).

Das vorliegende Bändchen gibt auf etwa 140 Seiten eine erste Einführung in theoretische Grundlagen der Elektrochemie. Es werden nur geringe Vorkenntnisse beim Leser vorausgesetzt. So wird der elektrische Aufbau der Materie (Bohrsche, Kosselsche Theorie), der üblicherweise nicht in der Elektrochemie abgehandelt wird, als Grundlage für das Verständnis der Existenz und der Stabilität von Ionen dargestellt. Der Hauptteil des Buches befaßt sich mit der Elektrochemie wäßriger Lösungen und zwar mit Ionengleichgewichten und Ionenreaktionen, sowie mit Theorie und Praxis der Elektrodenpotentiale. Wie im Abschnitt über die Debye-Hückelsche Theorie, so sucht der Verfasser auch an anderen Stellen seine Darstellung der modernen Entwicklung anzuschließen, z. B. durch die Darlegung der Brönstedtschen Theorie der Säuren und Basen.

Ein voller Überblick über den Wert dieser „Elektrochemie“ wird sich zwangsläufig erst gewinnen lassen, wenn auch der zweite Teilband vorliegt.

H. Hoyer (Leverkusen)

Kolorimetrie und Spektralphotometrie, eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-Fluoreszenz- und Trübungsmessungen an Lösungen. Von G. Kortüm-Tübingen. (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band 2). 2. verbesserte Auflage, VI, 236 Seiten mit 97 Abb. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1948, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 16,50.

Die Erforschung der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, insbesondere die Untersuchungen der Absorptionsspektren für Zwecke der chemischen Analyse und der Konstitutionsaufklärung hat nach dem Kriege sowohl in Deutschland als auch ganz besonders in den angelsächsischen Län-

dern einen außerordentlichen Aufschwung genommen. Daß das Bedürfnis, diese Methodik anzuwenden, groß ist, ersieht man schon daraus, daß trotz der hohen Kosten immer mehr neue Spektralgeräte mit besonderer Leistung auf dem Markt erscheinen. In Amerika und England und ganz neuerdings erfreulicherweise auch in Deutschland kommen halb- und vollautomatische Geräte zur Messung des Absorptionsspektren im zunehmenden Maße auf den Markt. G. Kortüm hatte mit der ersten Auflage des vorliegenden Buches, das 1942 erschien, auf diese Entwicklung sehr befruchtend gewirkt, und die zweite Auflage wird das in gleichem Maße tun, gerade weil sie sich nicht in unnötigerweise mit technischen Einzelheiten moderner Apparaturen befaßt, sondern sich mit den Hauptprinzipien in eingehender und gut verständlicher Weise beschäftigt und besonderen Wert darauf legt, die möglichen Fehlerquellen aufzuzeigen und Mittel zu ihrer Vermeidung anzugeben. So wird das Buch in der Hand jedes Forschers ein wertvolles Hilfsmittel, das ihn bei keiner Apparatur im Stiche läßt. Für die deutschen Verhältnisse ist noch besonders wertvoll, daß Kortüm jeweils Apparaturen angibt, die auch mit beschränkten Mitteln aufgestellt werden können und trotzdem genügende Genauigkeit ergeben. Gegenüber der ersten Auflage wurden viele Einzelheiten ergänzt und Erfahrungen von verschiedenen Seiten verarbeitet. Besonders wertvoll ist das Kapitel über Auswahl der Methode nach dem Zweck der Untersuchung, das sowohl dem Praktiker in der Industrie als auch dem Forscher an wenigen gut ausgewählten Beispielen die Möglichkeiten der Methodik zeigt. Das Buch wird ebenso wie die erste Auflage seinen Zweck erfüllen. Besonders auch für die Studierenden ist es eine gute Einführung. Vielleicht darf der Referent noch darauf hinweisen, daß die auf Seite 156 betonte Überlegenheit der photographi-

schen Methode gegenüber der lichtelektrischen nicht mehr zu Recht besteht. Mit modernen lichtelektrischen Apparaturen, z.B. Sekundärelektronenvervielfachern, ist gleiche Genauigkeit zu erzielen.

G. Scheibe (München)

Kunstseide und Stapelfaser. Von A. Zart-Wuppertal. (Technische Fortschrittsberichte, Band 51, Herausgeber: B. Rasso-Leipzig). VIII, 177 S. mit 35 Abb. (Darmstadt 1950, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff). Preis brosch. DM 17,50, Ganzl. DM 19,50.

Das Buch gliedert sich in 9 Abschnitte, die Einblick gewähren in die Vielseitigkeit des Stoffes. 11 Seiten umfassen die Schriftumsbelege. Namen- und Sachverzeichnis bilden den Schluß. Das ganze Gebiet ist in lebhafter Entwicklung, so daß die „Begriffsbestimmungen“ am Anfang sehr am Platze sind. Nur glaube ich, daß wir in dieser Beziehung der „Praxis“ gegenüber zu nachgiebig sind. Abgesehen von dem nicht nur umständlichen, sondern auch unnötigen „vollsynthetisch“ denke ich an gewisse Wortungeheuer, die sich seit 1945 in der chemischen Textilveredlung epidemisch ausbreiten. Aber das hier nur nebenbei! Ein wenig stiefmütterlich wurden die Fasern aus Eiweiß behandelt. Die Abschnitte Wissenschaftlicher Fortschritt, Prüfverfahren und besonders die 56 S. umfassende Vorschriftensammlung, sowie, und nicht zuletzt, die 35 Abbildungen werden dem Leser hoch willkommen sein. Der bekannte und mit zahlreichen bedeutenden Betrieben in Verbindung stehende Verfasser hat ein anregend geschriebenes, wertvolles Werk geschaffen, das bei jedem Fachmann Anklang finden wird.

K. Brass (Prag, jetzt Lindau)

Outlines of biochemistry (Abriß der Biochemie). Von R. A. Gortner-Minneapolis, Minn. 3. Aufl. Herausgeber: R. A. Gortner, jr.-Middletown, Conn. u. W. A. Gortner-Honolulu. (XVI) 1078 Seiten mit 119 Abb. (New York 1949, J. Wiley & Sons, Inc.). Preis geb. £ 7,50.

In dem nach 11 Jahren neu aufgelegten Buch befassen sich die Herausgeber und ein größerer Kreis amerikanischer Fachkollegen, der Tradition der früheren Auflagen treu bleibend, ausschließlich mit den Grundreaktionen der tierischen und pflanzlichen Biologie. Mit erstaunlicher Konsequenz verfolgen sie das Ziel, den Biologen, Physiologen und Pathologen mit den physikalisch-chemischen Grundlagen der Lebensvorgänge vertraut zu machen, ohne sich in Einzelheiten angewandter Biochemie zu verlieren. — Einzigartig ist die etwa ein Drittel des Werkes umfassende klare und übersichtliche Darstellung der kolloidchemischen Grundlagenforschung, besonders die Abhandlung über Oberflächen- und Grenzflächenenergie. Der folgende Abschnitt über Proteine enttäuscht, weil wichtige Ergebnisse der letzten vier Jahre unerwähnt blieben. Bei den restlichen Beiträgen über Kohlehydrate, Lipide, Pflanzenfarbstoffe und biochemische Regulatoren wirkt sich die Nichtberücksichtigung der neuesten Literatur weniger nachteilig aus. Da die in historischer Reihenfolge dargelegten, chemischen Grundreaktionen in einen nur sehr lockeren Zusammenhang mit ihrer biologischen Erscheinungsform gebracht werden — die Blutgerinnung wird z. B. im Kapitel über Lecithoproteine erörtert — ist es ratsam, beim Stu-

dium der „Outlines“ ein nach biologischen Gesichtspunkten geordnetes Lehrbuch zu Hilfe zu nehmen, wenn man mit der Materie nicht sehr gut vertraut ist.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Advances in protein chemistry (Fortschritte der Eiweißchemie). Band 5. Herausgegeben von M. L. Anson-Hoboken, J. T. Edsall-Boston und K. Bailey-Cambridge (Engl.). IX, 481 S. mit mehreren Abb. (New York 1949. Academic Press Inc., Publ.) Preis: geb. \$ 7,50.

Die ursprünglich nur von Anson und Edsall, neuerdings gemeinsam mit Bailey redigierten „Advances“ stellen ihren in 5 Jahren erworbenen Ruf, die beste Informationsquelle auf dem Gebiet der Eiweißchemie zu sein, durch den nun erschienenen 5. Band erneut unter Beweis. — Von den 8 Beiträgen dieses Bandes ist der von J. S. Fruton-New Haven (aus der Schule M. Bergmanns) über Peptidsynthesen nicht nur in theoretischer Hinsicht für die Strukturaufklärung von Proteinen sondern auch praktisch für die chem. Darstellung peptidhaltiger Antibiotika bedeutungsvoll. Der Aufsatz gibt eine Übersicht über alle bisher mit Hilfe von 12 versch. chem. Methoden und dem enzymatischen Verfahren synthetisierten Peptide. — Es folgt eine chemisch wichtige Abhandlung über die Ergebnisse der Bausteinanalyse gereinigter Proteine von G. R. Tristram-Cambridge, England. Von mehr physiol.-chemischem Interesse sind die Beiträge über die biologische Verwertbarkeit von Eiweißkörpern von J. B. Allison-New Brunswick, über Milchproteine von Th. L. McMeekin und P. D. Polis-Philadelphia, über Pflanzenproteine von J. W. H. Lugg-Melbourne und über Zellproteine von A. Claude-New York. Eine vorwiegend chemisch-technische Bedeutung ist den Berichten von H. P. Lundgreen-Albany, California über synthetische Proteinfasern und von K. H. Gustavson-Stockholm über die chemische Grundlage der Gerbung beizumessen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch. Von F. Kainer-Reicholzheim. 322 Seiten mit 40 Abb. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950, Springer-Verlag). Preis geb. DM 39,60.

Der Verfasser gibt einen sehr ausführlichen Überblick über die Literatur, welche im besonderen in den letzten 10 Jahren über das Fischer-Tropsch-Verfahren erschienen ist. Im besonderen widmet das Buch der Katalysatorenfrage eine sehr ausführliche und klare Darstellung. Nicht nur die Herstellung der Kontakte, sondern auch ihre Anwendung wird beschrieben. Ferner enthält das Buch eine Darstellung der Verfahren zur Herstellung des Synthesegases, dann eine Beschreibung der Syntheseanlagen und gibt zum Schluß einen Überblick über die Anwendungsgebiete und Anwendungsmöglichkeiten der bei der Fischer-Tropsch-Synthese erhaltenen Produkte. Das Buch ist wertvoll für jeden Chemiker, der sich mit dem Fischer-Tropsch-Verfahren und seinen Produkten in irgendeiner Weise befaßt. Darüber hinaus ist es wertvoll für jeden Fachmann, der sich mit katalytischen Fragen, im besonderen mit der Herstellung von Kontakten beschäftigt.

H. Zorn (Chur)

Referate

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Ovenston, T. C. J.-Poole, Dorset. Großbrit., **Chromatographie im Sprengstofflaboratorium.** (J. Soc. Chem. Ind. 68, 54, 1949).

Verf. gibt eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Chromatographie zur Unterscheidung und Bestimmung der in der Sprengstofftechnik gebräuchlichen Nitroverbindungen. Für diese Untersuchungen sind nach seinen Erfahrungen besonders gut mit feinem Kieselsäure-Gel (gemischt mit Celite 535) gefüllte Glasrohre zu verwenden, wobei er die Technik im einzelnen eingehend beschreibt und die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aufführt. Nach Entwicklung mit NaOH-Lsg. bzw. Diphenylaminschwefelsäure bzw. Chromschwefelsäure bzw. Bromkresol lassen sich die verschiedenen Nitroverbindungen anhand der sich ausbildenden Färbungen, die in verschiedenen Tabellen angeführt werden, voneinander unterscheiden. Auch andere Substanzen, wie Stabilisatoren für Raketentreibstoffe etc., können chromatographisch ohne großen Zeitaufwand erkannt und bestimmt werden.

K. Hoffmann (Frankfurt/M.-Höchst)

Dshigit, O. M., A. W. Kisselew und K. G. Krassilnikow, **Einfluß der Silikagelstruktur auf die Sorptionsgeschwindigkeit von Kalziumhydroxyd aus wäßrigen Lösungen.** (Doklady Akademii Nauk SSSR 71, 77, 1950, russ.).

Die Adsorptions-Desorptionsisothermen von Hepandämpfen am künstlichen homogenporigen Silikagel zeigen, daß am grobporigen Material die Hauptmenge des Dampfes während der von der Sorptionshysterese begleiteten Kapillarkondensation sorbiert wird, während bei feinporigem Material die Poren schon während der primären Adsorption verstopft werden und praktisch keine Kapillarkondensation stattfindet. Die Kinetik der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Sorption aus der wäßrigen Lösung an dem 4 Stunden bei 350° geglühten Silikagel ist stark abhängig von der Porengröße. Am grobporigen Material tritt schon nach 1 Stunde Volumsorption auf, die zur Verzerrung der primären Adsorptionsisothermen führt. Nach 24 Stunden sind sie fast vertikal und entsprechen nach 1 Monat dem Gleichgewicht zwischen der restlichen festen Phase SiO_2aq , der neuen festen Phase $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{aq}$ und der wäßrigen Lösung. In den groben Poren erfolgt eine rasche Diffusion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, und der entstehende Niederschlag von Hydrosilikat verhindert nicht den $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zutritt zur Oberfläche des unverbrauchten Silikagels. Trotz der großen spezifischen Oberfläche des feinporigen Silikagels ist hier die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Sorption erschwert. Nach 1 Monat ist sie besonders bei hoher Konzentration noch sehr gering. Der Hydrosilikatniederschlag verstopft die Poren und erschwert die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Diffusion. Die natürlichen Silikagele zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei der Beurteilung ihrer Aktivität als Zementzuschlag ist ihre Struktur zu berücksichtigen.

O. Lebttag (Berlin)

b) Oberflächeneigenschaften

Georg, K.-Wetzlar, **Beitrag zum Schleifen optischer Gläser mit losen Schleifmitteln.** (Glas-techn. Ber. 23, 100, 1950).

Die Schleifhärte der Gläser, das Schleifmittel und der Schleifdruck bestimmen im wesentlichen den Glasabschliff in der Zeiteinheit. Die Rauigkeit als Kennzeichen der Oberflächengüte wird mit dem Leitz-Oberflächenmeßgerät nach Forster über das Profilbild ermittelt. Gläser mit größerer Schleifhärte ergeben eine bessere Oberflächengüte (geringere Rauhtiefe). Eine Interpolationsformel für die Rauhtiefe in Abhängigkeit von der Schleifhärte wird angegeben.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Shereshefsky, J. L. und Cl. P. Carter-Washington, **Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf in mikroskopischen Kapillaren. I. Wässrige Lösungen.** (J. Amer. chem. Soc. 72, 3682, 1950). (4S.).

Die Erniedrigung des Dampfdruckes von Wasser in kegelförmigen Kapillaren mit Radien zwischen 3 und 10μ wird um die Faktoren 7–80 größer gefunden, als die Kelvinsche Gleichung angibt. Die Dampfdruckerniedrigung nimmt annähernd linear mit der Zunahme des Radius bis zu einem Wert von $7,5$ bis 8μ ab. Von da an fällt der Dampfdruck nur noch sehr langsam. Zur Erklärung wird ein Wandeinfluß auf den Dampf herangezogen. Unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen ist die mittlere freie Weglänge der Wasserdampfmoleküle von der gleichen Größenordnung wie der Radius der Kapillaren. Gleichartige Untersuchungen sind an nichtwässrigeren Systemen geplant.

G. Haase (Frankfurt/Main)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Putilowa, I. N., L. G. Gindin und L. M. Moros, **Über das Verhalten der in flüssigen Dielektrika dispergierten Seifen im Gleichstromfeld.** (Doklady Akademii Nauk SSSR. 71, 81, 1950, russ.).

Die in Benzin und Vaselineöl gelösten Stearate von Ba und Zn und die Ba-Oleate zeigen bei Zimmertemperatur im Gleichstromfeld bei $E = 7500 \text{ V/cm}$ die Bildung bänderartiger Strukturen, deren Zahl bei erhöhtem E ansteigt. Die vorwiegend an einer Elektrode entstehenden Bänder wachsen längs der Kraftlinien des elektrischen Feldes. Teilweise unter dem Einfluß der Flüssigkeitsbewegung reißen sie ab und führen an der entgegengesetzten Elektrode zu Neubildungen. Die Verbindung der Elektroden durch die Bandstrukturen macht sich in der um 1–2 Größenordnungen erhöhten elektrischen Leitfähigkeit der Suspension bemerkbar. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der bandförmigen Seife liegt vermutlich um einige Größenordnungen höher als bei der Ausgangssuspension. Die Länge der Bänder übersteigt häufig den Elektrodenabstand. Ihre Breite beträgt 5–40, ihre Dicke ist nicht genau meßbar und liegt vermutlich unter 1μ . Die anisotropen Bandstrukturen sind wahrscheinlich kristallin. Die erhaltenen Mikrokristalle haben große Strukturähnlichkeit mit den im Elektronenmikroskop beobachteten Mikrokristallen der Seifen.

O. Lebttag (Berlin)

VI. Hochpolymere Stoffe

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Goldfarb, R. D. und S. J. Weiler, **Einfluß der festen kolloiden Füllstoffe auf die Strukturbildung in konzentrierten Gelatineleimen**. (Shurnal Prikladnoi Khimii 22, 1118, 1949, russ.).

Bei der Untersuchung des Einflusses von stark hydrophilem Ton, Kaolin und chemisch reinem ZnO auf die Eigenschaften der konzentrierten Sole und Gallerten von Tierleimen aus Kollagen und Ossein wird die mechanische Festigkeit der erhaltenen Gallerten mit dem Weiler-Rehbindergerät gemessen. Die Bestimmungen 25 Stunden nach Beginn der Strukturbildung ergeben bei 50% Ton (auf das Trockenleimgewicht) für 30proz. Gelinesol eine Erhöhung des Grenzwertes des Schermoduls P von 9,1 auf 11,3 Γ/cm^2 . Gleichzeitig wächst die Sprödigkeit der Gallerte. Bei 40% Ton in 40proz. Leimlösung verläuft die Gallertbildung in den ersten Stadien wesentlich rascher. Mit steigender mechanischer Festigkeit wird die Strukturbildung besonders in den ersten Stunden verzögert. Die Kurve Konzentration/Grenzschermodul zeigt in 40proz. Leimlösung bei ZnO einen Anstieg von 68,1 auf 95,3, bei Ton auf 86,7 Γ/cm^2 . Das Maximum der Festigkeit liegt bei der Konzentration 14–18% entsprechend 40–50% Ton. Bei den 2 untersuchten Kaolinen liegt der Wert nahe oder etwas unter dem von Ton. Oberhalb 30% wird die Gallerte weniger fest.

O. Lebtog (Berlin)

d) Elastomere und Weichmacher

Dogadkin, B. A. und W. J. Gul, **Änderung der Relaxationseigenschaften bei der Quellung von vulkanisiertem Kautschuk** (Doklady Akademii Nauk SSSR, 70, 1017, 1950, russ.).

Der Einfluß der intermolekularen Kräfte auf die mechanischen Eigenschaften von in Benzol und Chloroform gequollenen Chloropren- und Naturkautschuken wird am speziell konstruierten Gerät untersucht. Die Kurven der Spannungsrelaxation zeigen Abweichungen von der Flory-Gesetzmäßigkeit. Der Gleichgewichtswert des Molekulargewichtes des Kettenabschnittes zwischen zwei Knotenpunkten des Raumgitters steigt mit der Quellung an und nähert sich einem Grenzwert, bedingt durch die Zerstörung der Lokalfunkte der intermolekularen Wechselwirkung durch das Lösungsmittel. Bei der Quellung des vulkanisierten Naturkautschuks in Benzol bei 24° tritt bis zur Quellung $Q = 0,26$ Mol. Benzol/100 gr ein scharfer Abfall, dann ein Anstieg und oberhalb $Q = 0,36$ wieder ein Abfall der Relaxationszeit ein. Ähnlich verläuft die Relaxationskurve bei der Quellung in Chloroform. Verantwortlich dafür ist die nach Charakter und Intensität der intermolekularen Bindungen inhomogene Struktur des Kautschuks. Temperaturerhöhung senkt die Effektivität der intermolekularen Reaktion, verflacht die Kurven und verschiebt das Minimum der Relaxationszeit nach den niedrigeren Quellungsgraden. Bei der Quellung des Chloroprens in Chloroform fällt die Relaxationszeit monoton, und alle Knotenpunkte der intermolekularen Wechselwirkung werden allmählich zerstört. Die bei der Quellung eintretende Kinetikänderung der hochelastischen Deformation wirkt sich bei wiederholter Deformation aus. In Chloroform gequollener vulkanisierter Naturkau-

tschuk zeigt bei $Q = 0,13$ einen schwachen Abfall und dann einen starken Anstieg der Ermüdungsfestigkeit. Der Anstieg fällt mit der sinkenden Relaxationszeit zusammen. Außer durch die Kinetik der hochelastischen Deformation wird die Ermüdungsfestigkeit durch das Absinken des statischen Zerreißwiderstandes bei der Quellung beeinflusst.

O. Lebtog (Berlin)

Kusminski, A. S. und N. N. Leshnew, **Struktur der Kautschuke und ihr Reaktionsvermögen** (Doklady Akademii Nauk SSSR 70, 1021, 1950, russ.).

Die Oxydation von Butadienkautschuken mit verschiedener Verteilung der Doppelbindungen auf die Haupt- und Nebenketten, von Divinylstyrolkautschuk und Kohlenwasserstoffen natürlicher Kautschuke und von Guttapercha in Sauerstoffatmosphäre wurde bei verschiedener Temperatur mit und ohne Phenyl- β -Naphthylamin als Inhibitor untersucht. Die Messung der Kinetik der autokatalytischen Oxydation erfolgte volumetrisch, die Bestimmung der in Gegenwart des Inhibitors verlaufenden bimolekularen Reaktion der O_2 -Anlagerung an die Doppelbindung des Kautschuks nach der Inhibitionsmethode der Verfasser. Unabhängig von der Länge der Molekülkette, der Raumkonfiguration, der Gegenwart niedrigaktiver Gruppen bilden die Kautschuke je nach Zahl der Doppelbindungen der Hauptkette eine Reihe der steigenden Oxydationsgeschwindigkeit. Dies gilt für die Oxydation mit Inhibitor und die Autokatalyse. Unabhängig von der Natur des Kautschuks gehorcht die Kinetik des Inhibitorverbrauchs einem linearen Gesetz. Die Geschwindigkeit entspricht der der Oxydationsinitiation, da in Gegenwart des Inhibitors die Kettenreaktion praktisch nicht weitergeht. Die in Gegenwart des Inhibitors annähernd lineare Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Gehalt der Hauptkettendoppelbindungen zeigt, daß die Geschwindigkeit der Oxydationsinitiation direkt von der Zahl der Doppelbindungen in den Hauptketten abhängig ist. Diese Gesetzmäßigkeit überdeckt den Einfluß der übrigen Faktoren. Die Inhibitionswerte zeigen keinen merklichen Unterschied der Oxydationsgeschwindigkeit bei den Kohlenwasserstoffen von Naturkautschuk und Guttapercha. Infolge der ungleichen Verteilung der Doppelbindungen auf die Haupt- und Nebenketten treten bei der Oxydation der Butadienkautschuke starke Unterschiede auf. Bei allen untersuchten Kautschuken beträgt die Energieschwelle der O_2 -Anlagerung an die Doppelbindung der Hauptkette 21–23 kcal/Mol. Die Doppelbindungen der Nebenketten sind hierbei inert. Ihre aus der Oxydationsinitiation errechnete Aktivierungsenergie beträgt 26–28 kcal/Mol. Die Kinetikkurve der Butylkautschukoxydation besitzt einen Knickpunkt. Vor Erreichung des stabilen Molekulargewichts erfolgt die Oxydation an der Doppelbindung langsamer als an der Einfachbindung, um dann langsamer an den Doppelbindungen der Hauptkette fortgesetzt zu werden. Das stabile mittlere Molekulargewicht hängt mit der Gegenwart von Kautschukfraktionen verschiedener Kettenlänge zusammen. Die langen Ketten reagieren vermutlich vor den kurzen. Die Geschwindigkeit der O_2 -Anlagerung an die Doppelbindung der Hauptkette ist bei 80–130° um einige Größenordnungen höher als in den Seitenketten. Die ermittelten Be-

ziehungen zwischen der Reaktionsfähigkeit der Kautschuke und der Stellung der Doppelbindungen gelten auch für die Reaktion mit Ozon, Mineralsäure und anderen Reagenzien.

O. Lebtag (Berlin)

Shukow, I. I., I. J. Poddubny und A. W. Lebedew, **Physikalisch-chemische Untersuchung der Lösungen von Kautschuk. II. Mitt. Molekulargewicht und Eigenviskosität des kernlosen Natriumbutadienkautschuks.** (Kolloidny Shurnal 11, 151, 1949, russ.).

Infolge der Nichtgültigkeit des Staudinger-Gesetzes für die synthetischen Kautschuke führt die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung zu falschen Werten. Die osmometrische Bestimmung ergibt für das Molekulargewicht des synthetischen sowjetischen Natriumbutadienkautschuks für die bei 20° polymerisierte Fraktion einen Anstieg von 410 000 (60°) auf 729 000. Die Werte für die Fraktionen 20°, 40°, 60° weichen von den bisherigen stark ab. Bei der Bestimmung des osmotischen Drucks dient als Lösungsmittel ein Gemisch von 60% Benzol und 40% Isoamylalkohol. Für die aus 0,1–0,2 proz. Lösungen der Kautschukfraktionen in Benzol ermittelte Eigenviskosität ergibt sich eine nichtlineare Beziehung zum Molekulargewicht nach $[\eta] = 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725}$. Die Staudinger-Gleichung ist auf diese Kautschuke bei beliebigem K_m -Wert nicht anwendbar. Die Konstanz des Exponenten 0,725 berechtigt zur Annahme, daß die Molekülketten aller Fraktionen in der Benzollösung ziemlich elastisch sind. Die Veränderlichkeit der Konstanten μ und K' mit steigendem Molekulargewicht ist ein Hinweis auf die verschiedene Molekülstruktur der hoch- und niedrigmolekularen Fraktionen.

O. Lebtag (Berlin)

Wojutski, S. S., J. A. Smetkin, R. M. Panitsch und K. A. Kaljanowa, **Einfluß von Konzentration, pH und Tanninzugabe auf das elektrokinetische Potential der synthetischen Latexteilchen.** (Doklady Akademii Nauk SSSR 70, 1013, 1950, russ.).

Unter Anwendung von Boratpufferlösungen als Nebenflüssigkeit untersuchten Verfasser makroelektrophoretisch den mit Ammoniumoxalat stabilisierten Latex mit einer dem Dien und Vinyl-derivat polymeren dispersen Phase. Bei Zugabe von 0,1 n-HCl zum konzentrierten Latex erfolgte sofortige und vollständige Koagulation, während diese in 2–3 proz. Latex ausblieb. Dies wurde auch an dem mit anderer Seife stabilisierten Latex mit einem anderen Polymer beobachtet. Die Kurve elektrokinetisches Potential/pH zeigte im sauren und alkalischen Gebiet je ein Maximum. Der Absolutwert war im sauren Gebiet höher als im alkalischen. Der bei der Umladung durch Ansäuerung des verdünnten Latex auftretende isoelektrische Punkt konnte nur durch die Messung des der Maximalkoagulation entsprechenden pH ermittelt werden. Die Umladung gelingt nur bei genügender Verdünnung. Sie ist wahrscheinlich durch die Adsorption des H-Ions durch die Latexglobula bedingt. 0,6–30% Tannin bewirkt im Latex mit 3,5% Trockensubstanz trotz des p_H -Abfalls eine Konstanz des anfänglich sinkenden ζ -Potentials. Zwischen Tannin und Latexglobula findet eine Adsorption statt. Bei der Verdünnung des Latex mit 27,8% Trockensubstanz und $p_H=9,7$ nimmt das ζ -Potential nach anfänglichem Anstieg

ab und steigt bei großer Verdünnung wieder an. Das letztere ist durch das Ausbleiben der Desorption bedingt, da auf der Teilchenoberfläche nur fest damit verbundene Emulgatormoleküle verbleiben.

O. Lebtag (Berlin)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Nichols jr., P. L., R. W. Riemenschneider und S. F. Herb-Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia 18, Pa., **Kinetik der Alkali-Isomerisation von Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. 27, 329, 1950). (7 $\frac{1}{4}$ S.).

Die unter dem Einfluß von Alkali verlaufende Isomerisation von ungesättigten Fettsäuren trocknender Öle, wie Leinöl, mit mehreren isolierten Doppelbindungen zu den entsprechenden konjugierten Systemen, deren Glyceride gegenüber denen der Fettsäure mit isolierten Doppelbindungen erheblich verbesserte Eigenschaften bei der Anwendung in Lacken und Anstrichstoffen zeigen, hat bekanntlich bereits eine erhebliche technische Bedeutung gewonnen. Die Verfasser behandeln die Kinetik der Isomerisation der 2-, 3- bzw. 4-fach ungesättigten Säuren, Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure. — Entsprechend den neueren Anschauungen über derartige Reaktionen wird angenommen, daß unter dem Einfluß des Alkalis zunächst ein Proton von einer einer Doppelbindung benachbarten Methylen-Gruppe abgespalten wird, wobei das System den Charakter eines Anions annimmt. Je nach der Lage dieser negativ geladenen Gruppe —CH— zu den Doppelbindungen sind nun verschiedene Strukturen möglich, die untereinander in Resonanz stehen. Schließlich lagert sich das Proton wieder an eine derartige —CH— Gruppe an, deren Lage naturgemäß im allgemeinen anders als beim Ausgangssystem sein wird. Dabei entstehen vorzugsweise konjugierte Systeme entsprechend ihrer energetischen Bevorzugung. — Für die Linolsäure ergeben sich bei dieser Betrachtung zwei Reaktionen, die zu konjugierten Systemen führen, und zwei Reaktionen, deren Ergebnis eine Vergrößerung des ursprünglichen Abstandes der beiden Doppelbindungen um eine weitere Methylengruppe ist, die also keine Entstehung konjugierter Doppelbindungen bewirken. Man kann die in diesen beiden Fällen stattfindenden Reaktionen in der Behandlung zusammenfassen, so daß die Veränderung der Linolsäure dann nur in 2 Reaktionen besteht. Diese beiden Reaktionen werden als Reaktionen 1. Ordnung angesehen. Wenn k_2 die Geschwindigkeitskonstante der zum konjugierten System führenden Reaktion und k_1 diejenige der anderen Reaktion ist, dann ergibt sich für die Konzentration an konjugiertem Dien C_T , z. Zt. t , der Ausdruck $C_T = (1 - e^{-Kt}) \cdot k_2 / (k_2 + k_1)$, worin $K = 2k_2 + 2k_1$ ist. Diese Formel wird an Hand von Bestimmungen der Konzentration des konjugierten Diens durch Messung der Absorptions-Koeffizienten, die in anderen Arbeiten beschrieben sind, geprüft und ausgezeichnet bestätigt. — Ähnliche, naturgemäß erheblich kompliziertere Formeln werden für die Isomerisations-Reaktionen der Linolensäure und Arachidonsäure abgeleitet. Bei diesen Säuren treten Störungen durch Nebenreaktionen, wie Polymerisation und Zyklisierung, auf. — Der an sich nicht übermäßig große Einfluß der Konfiguration der ungesättigten Systeme auf die Isomerisierungs-Reaktionen wird diskutiert.

R. Köhler (Düsseldorf)

IX. Biochemie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Schnegg, H., **Das Lyophil-Verfahren (Gefrier-trocknung) zur Konservierung von Mikroorganismen.** (Brauwissenschaft 1950, 113).

Das Lyophilverfahren beruht darauf, lebende Mikroorganismen durch Hochvakuumtrocknung in gefrorenem Zustand in einen jahrelang haltbaren Zustand überzuführen. Das neue Verfahren bietet den Vorteil, die Organismen unter Erhaltung ihrer physiologischen Eigenschaften und ihrer biochemischen Leistungsfähigkeit unter Vermeidung von morphologischen Veränderungen oder Mutationen in ihrer Originalverfassung zu konservieren. Die Konserven sind befähigt, rasch wieder Wasser aufzunehmen und in den ursprünglichen vitalen Zustand überzugehen. Ausführliche Besprechung von Verfahrenstechnik und Apparatur.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Drews, B. u. H. Specht-Berlin, **Mycelei-weißgewinnung durch Züchtung von Oospora laticis in Melasseschlempe.** (Biochem. Z. 321, 52, 1950).

Das submerse Lüftungsverfahren liefert in 18 Stdn. pro 1 Schlempe 9 g Trockenmycel und soll sich auch auf andere Schimmelpilzarten übertragen lassen. Die großtechnische Durchführbarkeit wird sehr günstig beurteilt.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Meyer, K. H. u. J. Fellig-Genf, **Die Konstitution der Hyaluronsäure.** (Exper. VI/5, 186, 1950).

Nach Karl Meyer besteht die Hyaluronsäure aus Azetylglukosamin- und Glukuronsäureresten im Verhältnis 1:1. Die Bindungsverhältnisse wurden mit der gleichen Methode aufgeklärt wie die Konstitution der Chondroitinschwefelsäure.

Hyaluronsäure wurde aus der menschlichen Nabelschnur gewonnen und nach der Methode von Sevag von Begleiteiweißen getrennt. Nach elektrophoretischer Trennung von einem unbekannten Polysaccharid wurde die Konstitution der Hyaluronsäure ermittelt. Die optische Drehung war negativ.

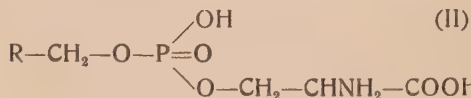
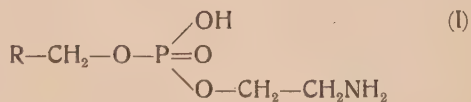
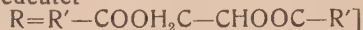
R. Gößwald (Köln/Rh.)

Klenk, E.-Köln, **Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Biologie der Fette.** (Fette u. Seifen 52, 86, 1950).

Die Zell-Lipide sind die eigentlichen strukturbildenden Elemente des Protoplasmas. Ihnen ist die Eigenschaft der Reizbarkeit und des Reizfortleitungsvermögens zuzuschreiben. Neben den Sterinen, die mit den Fetten nicht verwandt sind, interessieren vor allen Dingen die zucker- und phosphorhaltigen Zell-Lipide wie Cerebroside, Ganglioside, Sphingomyeline und die Glycerinphosphatide. Die Cerebroside sind aus Fettsäuren, Sphingosin und Zucker aufgebaut, der bei denen des Gehirns aus Galaktose besteht. Cerebroside enthalten nur C₂₄-Säuren. Die Cerebronsäure erwies sich als n-a-Oxytetraconsäure C₂₄H₄₈O₂, so daß die frühere Formel nach Thierfelder berichtigt wurde. Verf. nimmt an, daß sowohl die Fette als auch die Cerebroside aus der sechsgliedrigen Kohlenstoffkette der Hexose in der Natur gebildet werden. Man findet daher ein gehäuftes

Auftreten von Fettsäuren mit einer C-Zahl, die ein Vielfaches von 6 ist. In den gewöhnlichen Fetten sind es die C₁₈-Säuren. Die Untersuchung eines Gehirn-Sphingomyelins. (F. Rennkamp, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 284, 215, 1949) zeigte auch wieder das gehäufte Auftreten von Säuren, deren C-Zahl ein Vielfaches von 6 beträgt: C₁₆ (Palmitinsäure) 2%; C₁₈ (Stearinsäure) 46%; C₂₀ (Arachinsäure) 20%; C₂₂ (Behensäure) 6%; C₂₄ (Lignocerinsäure und Nervonsäure) 34%; C₂₆ (Hexacosensäure) 10%. Von den Glycerinphosphatiden ist das Lecithin seit den Untersuchungen von Gobley (1846) bekannt, während neuerdings gleichzeitig verschiedene Autoren beim Kephalin neben dem Colamin-Baustein (I) ein solches fanden, das einen aus Serin (II) enthält:

[In den Formeln bedeutet



Ferner entdeckten R. Feulgen u. Th. Ber-sin (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 260, 217, 1939) ein Acetalphosphatid, in dem aber nur Colamin nachgewiesen werden konnte. Es ergab sich jetzt, daß durch Decarboxylierung des Serin-Kephalsins Colamin-Kephalin entsteht, und daß dieses durch Methylierung in Lecithin übergeführt werden kann. Durch die Serinkomponente erklärt sich die Existenz von stabilen Lipo-Proteiden. Die Möglichkeiten der Spaltung und Wiederbildung aus Depotfetten wird erläutert. Während sich im Depotfett der Fische vor allen Dingen die hochungesättigten C₂₀- und C₂₂-Säuren befinden, kommen bei den Warmblütern die C₁₆- und C₁₈-Säuren mehr zur Abscheidung. Als Ausgangsprodukt für die Fettabsonderungen an anderen Stellen des Organismus sollen die Acetalphosphatide in Betracht kommen. In einem Schema werden die Bildungsweisen dargestellt. Von Feulgen wurde in einem Acetalphosphatid Palmitinaldehyd nachgewiesen. Aus den Gehirnphosphatiden stellte Verf. dar: Palmitin- und Stearinaldehyd, Δ⁹-Octadecenal (Oleinaldehyd) und Δ¹¹-Octadecenal. Es fehlen aber die Aldehyde der ungesättigten C₂₀- und C₂₂-Säuren. Die Acetalphosphatide werden als Zwischenprodukte bei der Fettsynthese aus Kohlenhydraten aufgefaßt. Wegen des Fehlens dieser Aldehyde vermutet man andere Bildungsweisen. Daß ihre Entstehung nur durch die Nahrung erfolgt, ist nicht erwiesen, weil die Pflanzenfresser diese ungesättigten Säuren aufbauen können. Es scheint vielmehr, daß der Organismus nicht rasch genug die wichtigen Fettsäuren synthetisieren kann und daher den Mehrbedarf aus der Nahrung decken muß. Beim Fehlen der hochungesättigten Fettsäuren in der Nahrung verschwinden diese aus dem Depotfett, werden aber in den Phosphatiden des Gehirns hartnäckig festgehalten. Im Rahmen des Phosphatidstoffwechsels wird an einen Zusammenhang mit den Cerebroside und den Sphingomyelinen gedacht.

B. Roßmann (Wiesbaden)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Kuschinsky, G. u. F. Turba-Mainz: **Methode zur quantitativen Messung von Zustandsänderungen des Aktomyosins.** (Biochem. Z. 321, 39, 1950).

Es wird vorgeschlagen, die experimentelle „Kontraktion“ und „Erschlaffung“ des Aktomyosins durch vergleichende Messung der Säulenhöhe des Aktomyosingels in graduerten Röhrchen nach Zentrifugieren quantitativ zu bestimmen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Dent, C. E.-London, **Der Aminosäurestoffwechsel.** (Schweiz. Med. Wschr. 80, 752, 1950).

Die Bestimmung des α -Aminostickstoffs liefert gemeinsam mit der Papierchromatographie spezifische Resultate bei Untersuchungen von Aminosäuregemischen. Für Stoffwechselfragen bedient man sich sowohl der Gesamt-N-Bestimmung als auch der spezifischen Nachweise einzelner Aminosäuren. Der Begriff „essentielle Aminosäuren“ im Sinne von Rose ist weiter zu fassen, da z. B. Komponenten wie Glycin und Serin zur Synthese der Haematinpigmente bzw. des Cystins unentbehrlich sind. Zudem kann der Organismus die „essentiellen“ Aminosäuren nur in geringem Umfange in freier Form stapeln. — Schon im Darm werden freie Aminosäuren enzymatisch gespalten, so daß sie im Pfortaderkreislauf bereits bis auf 10% reduziert sind. Alle Gewebe enthalten freie Aminosäuren. Die Leber spielt eine besondere Rolle als Speicherorgan und nimmt alle Aminosäuren auf. Nach der Leberpassage ist der Gehalt des Plasmas an Aminosäuren weiter vermindert. Die Körpergewebe können anscheinend aus der Extrazellulärflüssigkeit Aminosäuren konzentrieren, wahrscheinlich unter hormonaler Kontrolle. Auch die Endphase, die Verbindung von Aminosäuren zu Peptiden des Körpereiwisses, scheint unter hormonalem Einfluß zu stehen. — Beim Foeten wirkt die Plazenta nicht als Barriere, sondern als „Pumpe“ zur Erhöhung der Aminosäurenkonzentration im foetalen Blut. — Bei akuter gelber Leberatrophie steigt die Konzentration aller einfachen Aminosäuren im Blut infolge der Leberfunktionsstörung und des Abbaues von Lebergewebe. Unbekannt ist die Ursache für das Absinken des α -Amino-N bei fieberhafter Nephrose. An bekannten Störungen werden Albinismus, Phenylketonurie, Alkaptonurie, renale Aminoazidurie, Cystinurie, Fanconi-Syndrom etc. angeführt. Drei Typen von Störungen des Aminosäurestoffwechsels sind zu unterscheiden: 1. Fehlen spezifischer Enzyme, z. B. bei Phenylketonurie; 2. Deviation des Stoffwechsels durch zu rasche Nierenausscheidung, z. B. bei Aminoazidurie; 3. Ausscheidungsdefekt (hohe Nierenschwelle): analog der Gicht wahrscheinlich die Cystinurie.

R. Gösswald (Köln)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Gray, P. P. und J. Stone, **Untersuchungen an wildem Bier.** (Wallerstein Labor. Commun. N. Y. 12, 311, 1949).

Unter dem Wildwerden eines Bieres versteht man die Erscheinung, daß ein Bier sofort nach dem Öffnen der Flasche heftig überschäumt, was

im allgemeinen damit erklärt wird, daß sich im Bier Kerne bilden, welche zu einer ungewöhnlich stürmischen Entbindung des CO_2 Anlaß geben. Die Verfasser haben versucht, durch systematische Experimente die Bedingungen für das Wildwerden der Biere genauer zu kennzeichnen, jedoch gelang es bisher nicht, ein logisches System in die Fülle der Möglichkeiten zu bringen.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Vogel, E. H., **Einige Betrachtungen über wilde Biere.** (Commun. Master Brewers Assoc. Amer. 10. Nr. 9/10, 6, 1949).

Als Ursachen für das Wildwerden von Bieren unterscheidet Verf. Mißhandlung (ungeeignete Temperatureinflüsse, unpassendes Alter), Übersättigung mit CO_2 und schließlich eine Reihe von noch nicht näher bekannten Ursachen, welche ein Übersäumen (gushing) des Bieres aus den geöffneten Flaschen hervorrufen. Verf. beobachtete, daß bereits 1 mg Aktivkohle, 1 L Bier bei 0° vor dem Abfüllen zugesetzt, genügt, um bei 18°C ein Übersäumen zu bewirken. Dagegen hatten unter gleichen Bedingungen selbst 40 mg Fullererde keinerlei Wirkung, woraus geschlossen wird, daß die molekulare Struktur der Kohlensäure entbindenden Keime von ausschlaggebender Bedeutung für die Art der CO_2 -Entbindung ist. Zur weiteren Aufklärung soll die feinere Struktur der Eiweißabbauprodukte im Bier näher studiert werden.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Debaisieux, P., **Einige kolloide Biertrübungen.** (Bull. Assoc. anc. Etud. Louvain 41, 2, 1945).

Nach einer zusammenfassenden Besprechung der verschiedenen Arten von Biertrübungen stellt Verf. experimentelle Untersuchungen über das allmähliche Auftreten kolloider Trübungen im Bier in Abhängigkeit vom pH und unter dem Einfluß fremder Zusätze wie Ferro-, Ferri- Zinnsalzen, Tannin an. Als Meßmethode dient die Nephelometrie. Kältetrübungen des Bieres treten maximal zwischen pH 3,5 und 4,5 auf. Oxydationstrübungen haben ihr Maximum bei pH 4,25 bis 4,75. Zinntrübung ist stark pH-abhängig, nicht dagegen die Eisen- und Kältetrübung haben ziemliche Ähnlichkeit, und Tannin scheint ein geeignetes Reagens zum Studium der Kältetrübung zu sein.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Mändl, B., **Die Verwendung des Maltolysins zur Eiweißstabilisierung der Biere.** (Brauwissenschaft 1950, 120, 134).

Normal, d. h. nach dem Biersteuergesetz gebrauchte Biere besitzen keine höheren Anforderungen (wie Pasteurisieren, weitem Transport) genügende Stabilität, sie werden vielmehr durch kolloide Dispersitätsgradsveränderungen von Eiweißstoffen, die bis zur Koagulation führen, getrübt und damit in ihrem Konsumwert beeinträchtigt. Ein enzymatischer Abbau und damit eine Peptisierung der hochmolekularen Eiweißstoffe durch das aus enzymreichen Grünmalz hergestellte, an proteolytischen Enzymen reiche Trockenpräparat Maltolysin beseitigt das Auftreten der Trübungen und stabilisiert weitgehend das Bier. Ausführliche Beschreibung der Verfahrenstechnik, der erforderlichen Mengen, der analytischen Kontrolle u. a. m.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Montgomery, E. A. V. u. J. White, **Messung der Hefemenge auf viskosimetrischem Wege.** (J. Inst. Brew. 55, 136, 1949).

Die Ermittlung der Hefekonzentration in einer vergorenen Lösung erfolgt auf viskosimetrischem Wege mit Hilfe eines nur geringe Mengen erfordernden Glasviskosimeters. 1 Liter der Lösung wird über ein bestimmtes Whatmanfilter filtriert, der Heferückstand notfalls gewaschen und vom Filter mit dest. Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 70 g abgespült. Aus der Viskosität dieser Lösung wird die Hefekonzentration durch Vergleich mit einer Kalibrierungskurve ermittelt.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Lundin, H., **Studien über die Amylasen von Gerste und Malz.** (Wallersteins Lab. Comm. N. Y. 11, 233 (1948)).

Verf. bestätigte die bereits 1895 von Th. B. Osborne geäußerte Ansicht, daß die Amylasewirkung an die Albuminfraction (Leucosin) von Gerste und Malz gebunden ist. Die Reinigung der Amylase erfolgte durch wiederholte Fällung mit Ammonsulfat, Dialyse gegen destilliertes Wasser, Ultrafiltration durch mit Kolloidum präparierte Filter und Ultrazentrifugierung. Die Konzentrierung hochaktiver Enzymlösungen wurde nach dem Gefriersublimationsverfahren durchgeführt. Enzympräparate aus Gerste zeigen nur β -Amylaseaktivität, solche aus Malz β - und α -Amylaseaktivität. Trotz dieser Unterschiede zeigen beide Präparate praktisch die gleichen elektrophoretischen Eigenschaften im weiten pH-Bereich von 4,4–8,2. Der isoelektr. Punkt beider Amylasen liegt bei pH 5,75.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Silbereisen, K., **Kolloidchemisches vom Bier.** (Brauwissenschaft 1950, 55).

In der dem 60. Geburtstag von Professor Dr. H. Lüers gewidmeten Festnummer der Brauwissenschaft gibt der Verf. einen allgemeinen zusammenfassenden Überblick über die verschiedenen kolloidchemischen Phänomene, welche im Werdegang des Bieres von Bedeutung sind. In Stichworten kurz das Wichtigste: Dispersitätsgradveränderungen von Kolloiden, Auftreten von Trübungen, Adsorptionserscheinungen, Oberflächenaktivität, Schaumhaltigkeit.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Burger, M. u. K. Becker, **Oxalatstudien am Bier.** (Brewers Digest 25, 60, 72, 1950).

Der Oxalatgehalt der Würze (45–60 mg/L) und des Bieres (normal 8–20, abnormal 30–50 mg/L) stammt größtenteils aus dem Malz. Im Laufe der Gärung und Reifung tritt eine Verringerung des Oxalatgehaltes ein, wobei sich Ca-Oxalat teils in kristalliner, teils in amorpher Form abscheidet. Die amorphen Formen können Proteinsedimenten oder auch Coccen ähneln. Die Ursachen für das Auftreten der verschiedenen Formen der Oxalatausscheidung sind noch nicht genügend bekannt, dürften aber mit einer Aufspaltung von Adsorptionsbindungen von Oxalationen an kolloide, hydratisierte Proteinpartikeln zusammenhängen. Wenn in der Würze ein Kalkgehalt von wenigstens 250 mg/L als CaSO_4 berechnet vorhanden ist, wird das Oxalation im Werdegang des Bieres soweit ausgeschlossen, daß Oxalat-Trübungen im fertigen Bier nicht zu erwarten sind.

H. Lüers (Rottach-Egern)

De Clerck, J., **Die neuen Verfahren zum Klären von Bier.** (Brauwissenschaft 1950, 1).

Verf. nimmt im Rahmen eines Vortrages ausführlich nach theoretischen und praktischen Gesichtspunkten zu allen in Betracht kommenden Verfahren der Klärung des Bieres mit Filtern und Zentrifugen Stellung. Die wichtigsten Schlußfolgerungen sind folgende: Das Massefilter erfordert viel Arbeit, bringt nur unsichere biologische Haltbarkeit und verursacht hohe Bierverluste. Das Plattenfilter (mit Filterschichten arbeitend) kann nur als Feinfilter verwendet werden. Das Kieselgurfilter ist zu durchlässig und zu wenig adsorbierend und kommt nur als Grobfilter in Betracht. Die Zentrifuge kann nur gut vorbehandelte Biere vollkommen klären. Das zukünftige Ideal wird in einer vollkommenen Klärung in einem einzigen Apparat erblickt z. B. durch Zugabe von Kieselgur zu den Filterschichten der Plattenfilter oder durch Zugabe anderer Adsorptionsmittel zu Kieselgurfiltern. Auch an einen Zusatz von Adsorptionsmitteln zum Bier vor dem Zentrifugieren ist zu denken. Der bequemste Weg aber wäre es, die Biere durch geeignete Zusätze am Lagergefäß so zu klären, daß weitere Apparate überflüssig wären.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Horine, L. F., **Frühere, gegenwärtige und künftige Verwendung von Kieselgur.** (Brewers Digest 23, 43, 1948).

Die Verwendung von Kieselgur (filter aid) zur Filtration von Bier und vereinzelt von Würze hat in den USA., aber auch in anderen Ländern in letzter Zeit einen außerordentlichen Aufschwung genommen. Kieselgur adsorbiert mechanische Trübungen wie Hefezellen, Eiweißflocken und zum Teil instabile Kolloide, z. B. hochmolekulare zu späteren Trübungen Anlaß gebende Eiweißkörper. Durch die Verwendung von Kieselgur als Filtrationshilfsmittel wird die Filtration des Bieres über Massefilter wesentlich erleichtert. Filtration der Würze unter Mithilfe von Kieselgur erleichtert die Gärung, liefert reinere Hefen und hat reiner und aromatischer schmeckende Biere zur Folge.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Sandegren, E. u. S. Säverborn, **Schaum-erzeugende und verhindernde Substanzen im Bier.** (Rev. intern. Brass. et Malt. 1949, 37).

Bei der Bedeutung oberflächenaktiver Substanzen auf die Schaumfähigkeit des Bieres wurde mit Hilfe einer Torsionsapparatur die Wirkung verschiedener Faktoren auf die Oberflächenschicht an der Grenzfläche Luft und Bier untersucht. Verdünnung von Bier verminderte die Bildung der Oberflächenschicht, Alkoholzusatz bis zu 12% erhöhte sie. Änderungen des pH beeinflussten sehr stark die Festigkeit der Oberflächenschicht, ausgesprochenes Maximum bei pH 3. Als Erklärung wird die Bildung von Protein-Tanninkomplexen angenommen. Die isolierte Oberflächenschicht hatte nach Messungen in der Ultrazentrifuge ein Mol. Gew. von 5000 bis 10000. Adsorption der Oberflächenschicht an Kieselgur führte zum gleichen Ergebnis. Da die Bildung der Oberflächenschicht in dialysiertem Bier rascher erfolgt als in normalem, wird angenommen, daß im Bier Substanzen vorhanden sind, welche der Bildung von Oberflächenschichten entgegenwirken. Während der Gärung sich bildende Fuselöle sind als Schaumzerstörer bekannt.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Rohrer, E., **Hefeflockung**. (Brewers Digest 25, 51, 1950).

Nach Erörterung der bisher hauptsächlich vertretenen Theorien über die Ursachen der Flockung oder Bruchbildung der Hefe weist Verfasser auf eine neue Theorie hin, die darauf beruht, die Bedingungen der Hefeflockung in besonderen chemischen Substanzen im Gärsubstrat zu suchen. Eine derartige aus praktischen Beobachtungen heraus gefundene Substanz ist das Furfurol, das bereits in geringen Mengen in verschiedener Weise stark die Eigenschaften der Hefe beeinflusst, besonders wenn im gleichen Substrat die Hefe mehrfach hintereinander geführt wird. So verändert sich, gemessen an der Lichtbrechung, die Zusammensetzung der Zellmembran erheblich, ferner nahm die Katalaseaktivität sehr stark ab, was auf eine Anreicherung von Wasserstoffsuperoxid in der Zelle und damit Änderungen des Redoxpotentials hindeutet. Außerdem ist die starke Flockung der Hefe unter dem Furfuroleinfluss auffallend. Verfasser deutet darauf hin, daß Furfurol durch den gestörten Stoffwechsel in Maleinsäureanhydrid und dieses in Acrylsäure übergehen kann. Letztere polymerisiert sich leicht zu weichen, gummiartigen Polyakrylsäuren, welche als Kittsubstanzen bei der Hefeflockung fungieren können.

H. Lüers (Rottach-Egern)

de Hemptinne, Y., **Der Hefebuch**. (Chimie et Industrie 60, 95, 1948).

In stark verdünntem Medium, bei großer Einsaatmenge und erheblicher Vermehrung der Hefe geht der eigentlichen Bruchbildung der Hefe das Auftreten länglicher Hefezellen voraus, welche ihrerseits die Kerne darstellen, um die herum sich die normalen Hefezellen zu Klumpen vereinigen. Die Bruchbildung tritt ein, wenn der vergärbare Zucker in der Lösung verbraucht ist, woraus Verf. schließt, daß der Zuckerverbrauch wenigstens ein Kriterium für die Bruchbildung der Hefe ist.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Glaeske, H. M., **Würzelfiltration und Zentrifugierung**. (Wallerstein Labor. Communic. N. Y. 12, 245, 1945).

Verfasser berichtet über die praktischen Erfolge, welche in den Krueger Brauereien N. Y. mit der Filtration von Würze unter Zusatz von Kieselgur gemacht wurden. Durch die Kieselgurfiltration werden sämtliche Trübungen (Heißtrub und Kühltrub) aus der Würze entfernt, was zur Folge hat, daß die Gärung rascher ankommt und früher beendet ist; die Hefe ist sehr rein, kann ohne Verluste gewonnen werden, schmeckt nicht bitter und braucht nicht gesiebt und gewaschen zu werden. Anstellbottiche entfallen, Decken bilden sich nicht, so daß der Bierschwund verringert ist. Die Reinigung der Bottiche ist einfacher, und schließlich ist der Geschmack des Bieres feiner und milder. Für kleinere Betriebe dürfte sich die Heißzentrifugierung der Würze eignen, ein Nachteil ist die geringe Leistungsfähigkeit der Zentrifugen.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Lüers, H.-Rottach-Egern, **Die Rolle von Proteinen und Tannin beim Würzekochen**. (Brewers Digest 24, Nr. 5, 39, 1949).

An Modellversuchen mit Eiweißkörpern der Gerste bzw. des Malzes und Hopfengerbstoff

wird der Einfluß der Art der Eiweißkörper, ihrer Menge, des pH, der Kochzeit u. a. m. auf die Bindung des Tannins im Protein-Tanninkomplex untersucht und die Schlußfolgerung für die Vorgänge beim Würzekochen hinsichtlich Trübungen, Geschmack etc. gezogen. Ausführlich ist das Thema in Verf. „Die wissenschaftlichen Grundlagen von Mälzerei und Brauerei“ (Nürnberg 1950) behandelt.

Autoreferat

Lüers, H.-Rottach-Egern, **Gesetze des Wachstums und der Vermehrung der Hefe**. (Brauwissenschaft 1950, 7).

Es wird das Wachstum der Hefe als Einzelindividuum und als Population betrachtet und versucht, die Wachstumsgesetze teils nach den physikalischen Beobachtungen Rashevskys (bei Bertalanffy, Theoret. Biologie, 2) am stoffwechselnden Tropfen, teils nach den Vorstellungen Bertalanffys mathematisch zu formulieren und an einigen Beispielen (Temperatureinfluß, Giftwirkung) die Übereinstimmung zwischen Theorie und exper. Beobachtung aufzuzeigen. Ausführliche Behandlung des Themas in Verf. „Die wissenschaftlichen Grundlagen von Mälzerei und Brauerei“ (Nürnberg 190).

Autoreferat

Schleicher, J. und L. Simonetti, **Untersuchung über die Reinigung von Raffineriemelasse durch Demineralisation**. (Bol. Soc. Chil. de Quim. 1, 45, 1949 spanisch).

Raffineriemelasse mit besonders hohem Gehalt an Nichtzuckern verliert durch Ausfällung mit Kalk und Superphosphat und nachfolgende Behandlung mit Kationen- und Anionenaustauschharzen bei 10° C 68% des Nichtzuckers, 64% der Aschebestandteile und 29% der Farbstoffe. Durch Behandlung mit Ionenaustauschern allein bei 14° C werden 71% des Nichtzuckers und 65% der Asche beseitigt. Bei Temperaturen bis zu 20° wird dabei weniger als 1% des Rohrzuckers invertiert; bei höheren Temperaturen ist jedoch der invertierte Zuckerprozentsatz ganz erheblich größer. Das Kationenaustauschharz hielt pro Liter Melasse 59 g Salze in Form von Chloriden zurück, während der Anionenaustauschadsorbent 39 g Verunreinigungen pro Liter abging. Da die untersuchten Melassen überaus reich an Nichtzuckern waren, wurden zur Regenerierung der Austauschharze äußerst große Mengen von Säure und Alkali benötigt (0,4 kg Salzsäure und 0,9 kg Natronlauge pro kg entfernter Nichtzucker).

P. Meyer (Santiago)

Savary, P.-Marseille, **Über die Bestimmung der α,β ungesättigten Fettsäuren**. (Bull. Soc. Chim. de France 7—8, 624, 1950). (3 Seiten).

Die verschiedenen Methoden der Jodzahlbestimmung werden verglichen. Bei ungesättigten α,β -Fettsäuren bringt nur die Methode nach Kaufmann die genauesten Ergebnisse. Der Überschuß der Reaktionsmischung, die angewandte Substanzmenge und die Einwirkungszeit sind für ein richtiges Ergebnis ausschlaggebend. Die von F. P. Mazza (Arch. Sci. biol. 27, 142, 1941) angegebene Absorptionsbande bei 2400 Å wird diskutiert. Es wurden für die α,β ungesättigten Fettsäuren Banden zwischen 2300 und 2100 Å gefunden.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Lüers, H.-Rottach-Egern, **Die Melanoidine.** (Brewers Digest 24, Nr. 10, 41, 1949).

In einem zusammenfassenden Überblick werden die Darstellung der Melanoidine aus Zuckern und Aminosäuren, ihre chemischen und kolloid-chemischen Eigenschaften und ihre Bedeutung für die Eigenschaften des Bieres besprochen. Der interess. Leser findet das Gebiet ausführlich im letzten Werk des Verf. „Die wissenschaftlichen Grundlagen von Mälzerei und Brauerei“ (Nürnberg 1950) behandelt.

Autoreferat

Benham, G. H. und L. Klee-Chicago, **Eine verbesserte Methode der Jodzählbestimmung.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. 27, 127, 1950). (2½ S.).

Verf. besprechen kritisch die verschiedenen Methoden der Jodzählbestimmung. Um die langen Wartezeiten abzukürzen und doch richtige Ergebnisse zu erzielen, benutzten sie die Methode nach Rosenmund-Kuhnhen (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 46, 154, 1923 und Ber. 56, 1262, 1923), die sie durch Zusatz eines Katalysators modifizierten, so daß die Einwirkungszeit auf eine Minute reduziert werden konnte. Das Reagens besteht aus einer Auflösung von Brom in Pyridin, Eisessig und konz. Schwefelsäure, während der Katalysator eine 2,5proz. Quecksilberazetatlösung in Eisessig ist. Eine genaue Arbeitsvorschrift ist im Original gegeben. Die Ergebnisse der Jodzählbestimmungen nach verschiedenen Methoden stimmen unter Berücksichtigung entsprechender Reaktionszeiten gut überein. Nur bei Ölen mit abnorm vielen konjugierten Doppelbindungen erhält man keine richtigen Werte. Es wird vorgeschlagen, die Proben länger als 1 Minute stehen zu lassen. (Vgl. nachstehendes Referat).
B. Roßmann (Wiesbaden)

Klee, L. und G. H. Benham - Chicago, **Die Bestimmung der wahren Jodzahl von Ölen mit konjugierten Doppelbindungen.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. 27, 130, 1950). (3¼ S.).

Die großen Unterschiede bei der Jodzählbestimmung nach verschiedenen Methoden bei stark ungesättigten Ölen mit konjugierten Doppelbindungen wurden aufgeklärt. Es wurde die modifizierte Methode nach Rosenmund-Kuhnhen (vgl. vorstehendes Referat) unter Ausdehnung der Einwirkungszeit angewandt. Die anderen Verfahren wurden ebenfalls überprüft. Sowohl der Zeitfaktor als auch die Menge der Reaktionsflüssigkeit erwiesen sich als ausschlaggebend zur Erlangung reproduzierbarer Werte. Während nach der Methode der Verfasser nach 30 Minuten bis zu 2 Stunden konstante Werte erhalten wurden, gelangte man mit den anderen üblichen Methoden erst nach mehreren Stunden, ja sogar teils erst nach 7 Tagen zu nicht mehr veränderlichen Ergebnissen. Die Proben sollen während der Reaktionszeit im Dunkeln gehalten werden. Die Versuche wurden u. a. mit Tungöl (chinesisches Holzöl) und Oiticica-Öl durchgeführt. Andere Reaktionen, außer der gewünschten, fanden nicht statt. Es konnten alle Doppelbindungen erfasst werden, was an Beispielen durch Errechnung der theoretischen Jodzahlen nachgewiesen wurde. Ölmischungen zeitigten die berechneten Jodzahlen. An verschiedenen vorbereiteten Ölen und Fettsäuren wird die Brauchbarkeit der Methode nachgewiesen.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Stather, F., H. Herfeld, R. Schubert und R. Bellmann-Freiberg/Sa., **Herstellung, Konstitution und Gerbwirkung synthetischer Gerbstoffe.** (Ges. Abh. d. Dtsch. Lederinst. Freiberg, 5, 3, 1950).

Durch Synthese und quantitative gerbereiche-mische Untersuchung von mehr als 700 Produkten wurden wertvolle Erkenntnisse über Konstitution und Gerbwirkung derjenigen synthetischen Gerbstoffe gewonnen, die durch Formaldehydkondensation von sulf. arom. Substanzen und Lignin-extrakten hergestellt werden. — Die gerberischen Eigenschaften der Produkte sind weitgehend abhängig vom Grad der Sulfonierung und von der Molekülgröße. Optimale Gerbwirkung wird dann erzielt, wenn an einen stärker sulfonierten Teil unsulfonierte Komponenten ankondensiert werden. Bei zu hohem Anteil der unsulfonierten Komponente erhält man allerdings schwer lösliche Partikel und brüchige Leder. Ebenso wirkt sich eine zu hohe Kondensation (z. B. in alkalischem Medium und bei zu hoher Temperatur) aus. — Phenolische OH-Gruppen sind für den Aufbau von Austauschgerbstoffen unerlässlich. Ihre Wirkung ist besser, wenn sie nicht mit der Sulfo-gruppe am gleichen arom. Rest sitzen. — Polycyclische Ausgangskomponenten verhalten sich günstiger als monocyclische. — Auch Struktur-isomeren sind von Einfluß: β -Naphthol als Kondensationskomponente führt zu besserer Gerbwirkung als α -Naphthol. Hj. Grunewald (Stuttgart)

Herfeld, H. und K. Sohre-Freiberg/Sa., **Untersuchungen über die Formaldehydzurichtung von Pelzfellen.** (Ges. Abhandl. d. Dtsch. Lederinst., Freiberg, 5, 78, 1950).

Die Bindung des Formaldehyds an Hautsubstanz ist nicht irreversibel, sondern kann durch saure Behandlung der Felle teilweise rückgängig gemacht werden. Daraus ergeben sich Folgerungen für die Zurichtung von Pelzfellen, vor allem die Erkenntnis, daß eine saure Nachbehandlung formaldehydgegerbter Felle (durch Säurepickel oder Alaunzurichtung) unzweckmäßig ist.

Hj. Grunewald (Stuttgart)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Weyl, W. A.-State College, Penns., **Eine atomistische Deutung der Verformbarkeit und Sprödigkeit.** (Glastechn. Ber. 23, 174, 1950) (6 S.).

Stehen sich beim Abgleiten längs gewisser Gleit-ebenen in Zwischenlagen gleichgeladene Ionen gegenüber, so führt der Gleitprozeß um so eher zu einem Bruch, je geringer die Polarisierbarkeit der Ionen ist. Ursachen für die Sprödigkeit des Glases: Die glasbildenden Ionen gehören dem Edelgastyp an, beim Vorbeigleiten treten starke Abstoßungskräfte auf, Nahordnungszustand, verschwindend geringe Umordnungsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen. Auch die Kerbstellen müssen Berücksichtigung finden. Durch Einfügen polarisierbarer Ionen wird die Zähigkeit eines Glases erniedrigt. Infolge des Mangels an Symmetrie sind jedoch geringfügige Beimengungen ohne Einfluß. Andere Faktoren, welche die Verformbarkeit eines Kristalls erhöhen: Temperatur, allseitig wirkender hydrostatischer Druck, chemische Zusammensetzung der Umgebung.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Jaeger, G., W. Koehler und F. Stapelfeldt-Frankfurt/Main, **Bestimmung der Wärmeleitzahlen oxydkeramischer Werkstoffe.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 27, 202, 1950). (3 S.).

Nach der in den Leitsätzen für die Prüfung keramischer Isolierstoffe (VDE 0335/XI.40) beschriebenen Methode werden die mittleren Temperaturleitfähigkeiten von Al_2O_3 , BeO , MgO , ZrO_2 , ThO_2 , Spinell bestimmt. Das Verfahren (vgl. W. Steger, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 16, 59, 1935) besteht darin, daß der unbekannte Stoff mit einem solchen von genau bekannter Temperaturleitfähigkeit verglichen wird. Vergleichsstoff ist „Robax“-Glas (Schott & Gen., Jena).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Blau, H. u. J. R. Johnson-Ohio, **Untersuchungen des glasigen Zustandes der Materie mittels radioaktiver Indikatoren.** (Glastechn. Ber. 23, 181, 1950). ($2\frac{1}{2}$ S.).

In unseren Vorstellungen vom glasigen Zustand gibt es noch manche Lücken. Das Studium der Diffusion gibt wertvolle Auskünfte über die Energieverhältnisse, die Vorgänge im Transformationsbereich und den Mechanismus der Entglasung. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stellen nur die Einleitung eines ausgedehnten Forschungsprogrammes dar.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Keppeler, G. u. R. Jankowski-Hannover, **Zur Abhängigkeit der Eigenschaften von Glasfäden von der Art ihrer Herstellung.** (Glastechn. Ber. 23, 196, 1950). (8 S.).

Die Strömungsverhältnisse im Gebläse sind von besonderer Bedeutung und bedürfen noch einer sorgfältigeren Untersuchung. Unregelmäßigkeiten beim Ziehen wirken sich auf die Erscheinungsform der Fäden, die Struktur und die chemische Angreifbarkeit des Glases aus. Bei ruhigem und stetigem Ausziehen paßt sich die von der Schmelze stammende Struktur der Formänderung an. Es besteht eine Beziehung zwischen den Auslaugmessungen und der Unruhe des Gebläses.

G. Haase (Frankfurt/M.)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Tödt, F.-Berlin-Charlottenburg, **Das elektrochemische Verhalten und die Bildungsgeschwindigkeiten von Oxydhäuten auf Metalloberflächen, insbesondere Eisen.** (Metalloberfläche A3, A 171, 1949).

Die Dicke und Bildungsgeschwindigkeit dünner, durch Belüftung auf Metalloberflächen erzeugter Oxydhäute wurden durch einfache Strommessung in Verbindung mit einer nicht polarisierbaren unedleren Elektrode gemessen. Man erhält Ströme in der Größenordnung von 10^{-4} – 10^{-5} Coulomb/cm². Beim Eisen konnten die Ergebnisse durch Messung der Auflösungsgeschwindigkeit in Säure auf rein chemischem Wege bestätigt werden. Durch 5 Minuten Belüftung erhält man eine Oxydschicht von 200 Å Dicke. An Eisen wurde auch die Bildungsgeschwindigkeit der Oxydschicht festgestellt. Durch Messung der Strommenge nach einer Belüftung und nach einer Verweilzeit in der Meßflüssigkeit ohne Strommessung erhält man ein Maß für die Lokalelementtätigkeit.

Peters (Hagen)

Kostron, H., **Beiträge zur metallographischen Korngrößenmessung. I. Zur Meßtechnik der Korngrößenmessungen.** (Arch. Metallkd. 3, 193, 1949).

Die meßtechnischen Grundlagen des Korngrößenmessens werden behandelt und die bisher üblichen Verfahren einer Kritik unterzogen. Untersucht wird die Zweckmäßigkeit der Häufigkeitskurven in arithmetischer und logarithmischer Teilung mit der Wiedergabe des zahlen- und flächenmäßigen Anteils der Größenklassen, die Frage der Mittelwertbildung und die Streuung der Meßergebnisse. Folgende Gesichtspunkte ergeben sich: 1. Mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Streuungen der Ergebnisse sind Meßverfahren hoher Genauigkeit unzweckmäßig. 2. Bei Bestimmung der mittleren Korngröße dient zweckmäßig der Anteil an größtem Korn als Leitwert. 3. Die Korngrößenverteilung stellt man am besten in logarithmischem Maßstab dar. Für die Praxis ist es ausreichend, durch Vergleich mit einer Normalbildreihe zu messen.

Peters (Hagen)

Kostron, H., **Beiträge zur metallographischen Korngrößenmessung. II. Zwei neue Schnellverfahren zur Kornquerschnittsbestimmung.** (Arch. Metallkd. 3, 229, 1949).

Zwei neue Meßverfahren wurden entwickelt, die auf dem Vergleich des Schliffbildes mit einer Normalbildreihe beruhen. Beim Meßbildverfahren zur Bestimmung des Korngrößen-Mittelwertes wird das Schliffbild mit Meßbildern verglichen, die aus flächengleichen, in den Umrissen der Kornform angepaßten Einzelzellen bestehen und für verschiedene Streckungsverhältnisse und Zellengrößen bei einem Stufenabstand von 1,78 gezeichnet wurden. Zur Bestimmung des Querschnittes einzelner Körner nach dem „Rechteckverfahren“ werden Rechtecke verschiedenen Streckungsverhältnisses und verschiedener Flächengröße (Stufenabstand 1,78) als Vergleichsfläche angewendet. Für die Kornmeßverfahren werden allgemeine Gesichtspunkte herausgestellt und Auswertungsbeispiele für Korngrößen-Mittelwert und Verteilung gegeben.

Peters (Hagen)

Kuczynski, G. C. u. I. N. Zavarina-New York, **Einige mikroskopisch gelöste Probleme der Pulvermetallurgie.** (Mikroskopie Wien 4, 193, 1949).

Aus mikroskopisch untersuchter Brücken- oder Halsbildung bei konstanter Sintertemperatur und aus einer Beziehung zwischen Radius der Brücke und Sinterdauer ergeben sich Oberflächen- und Gitterdiffusion als Ursache des Vorganges bei Metallen, viskoses Fließen als jene bei Gläsern.

Pfeiffer (Bremen)

Hackermann, N. u. H. R. Schmidt, **Die Adsorption organischer Korrosionsinhibitoren an Eisen- und Stahloberflächen. Elektronen-Beugungs-Untersuchungen.** (J. phys. and coll. Chem. 53, 629, 1949).

Über die Unterschiede in der Art und Stärke der adsorptiven Bindung von Inhibitoren werden Elektronenbeugungs- und Durchstrahlungs-Untersuchungen angestellt. Die Metallproben — sorgfältig polierte und gereinigte Metallblöcke aus Spezialstahl für die Beugungsaufnahmen und dünne Folien für die Durchstrahlung — werden mit dem Versuchsmaterial bestrichen, oder dieses wird in Lösung oder geschmolzen aufge-

bracht. Bei den Beugungsaufnahmen beobachtet man zwei Typen: starke Orientierung oder eine Serie von Halos. Die Halos mit einem Abstand, der einem Abstand von $2,5 \text{ \AA}$ der alternierenden C-Atome der Kohlenstoffkette entspricht, beweisen eine regellose Verteilung auf der Oberfläche. Da es sich hierbei um z. T. gute Inhibitoren handelt, kann man folgern, daß eine Orientierung nicht erforderlich ist. Naphthensäure und andere Inhibitoren aus hochsiedenden Erdölfractionen verraten im Beugungsbild eine starke Orientierung. Es wird angenommen, daß die Moleküle senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Die quantitative Auswertung der Beugungs- und Durchstrahlungsaufnahmen ergibt Kantenlängen der Elementarzelle von $7,52 \text{ \AA}$ und $4,96 \text{ \AA}$ entsprechend einer Fläche von $37,30 \text{ \AA}^2$. Mit Hilfe derartiger Beugungsuntersuchungen läßt sich also die Art und Festigkeit der Adsorption von Inhibitoren auf Stahl feststellen. Die Leichtigkeit, mit der ein Film mit einem Lösungsmittel abgewaschen werden kann, gibt ein Maß für die Adsorptionsfestigkeit. Naphthensäure und Oktylalkohol z. B. lassen sich leicht desorbieren, während z. B. im Falle von Stearinsäure eine derartige Behandlung keinen Einfluß hat und der Inhibitor festgehalten wird.

F. Peters (Hagen)

Rainer, H.-Ebensee/Öst., **Über die magnetischen Eigenschaften von Cu-Fe-Sinterkörpern.** (Metall 4, 416, 1950). (4 $\frac{1}{2}$ S.).

Aus auf zwei verschiedenen Wegen — durch Mischung und durch Zementation des Kupfers — hergestellten Fe-Cu-Gemengen wurden Preßlinge hergestellt und daran die Remanenz, Koerzitivkraft, Sättigung und Entmagnetisierungslinie sowie die Dichte- und Längenänderungen in Abhängigkeit von Cu-Gehalt und der Sintertemperatur bestimmt. Dichte und Länge ändern sich maximal zwischen 700 und 900° . Bei 5 und 10% Cu nimmt die Dichte zu und die Länge ab. Infolge Reduktion der restlichen Oxyde, Diffusion des Cu in das Fe und Schwinden der Poren zeigt die Sättigung im Verlauf der Sinterung verschiedene Maxima und Minima. Die Koerzitivkraft der Proben nimmt im Verlauf der Sinterung bis zu 1% Cu ab, bei 5 und 10% Cu bei höheren Sintertemperaturen aber wieder zu. Die Remanenz steigt mit der Sintertemperatur an, ohne mit dem Anstieg der Dichte konform zu gehen.

Die beiden Versuchsreihen zeigen Unterschiede im Verhalten bei tieferen Sintertemperaturen. Beim Erhitzen auf 1100° sind die Eigenschaften identisch. — Für das Verhalten der Remanenz wird auf Grund der Vorstellungen von Sauerwald eine Deutung gegeben.

F. Peters (Hagen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Boudet, R. L., **Die Grenzflächenspannung und ihre Anwendung in der Analyse von Schmiermitteln in geschlossenen Systemen.** (4. Südamerikanischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen 1, 435, spanisch).

Nach kurzer Wiedergabe der derzeitigen Auffassungen der Vorgänge in der Grenzfläche Schmieröl-Wasser wird die periodische Bestimmung der Grenzflächenspannung gegen Wasser als Abnutzungskontrolle von Turbinenölen empfohlen. Schon lange bevor der Säureindex ansteigt, ist die Grenzflächen-

spannung gegen Wasser von den etwa 60 dyn/cm des frischen Öls auf Werte von 15 und weniger dyn/cm abgesunken. Dieses Absinken wird vorwiegend auf Oxydation zurückgeführt; obwohl die Mehrzahl der Antioxydanten selbst die Grenzflächenspannung Öl-Wasser vermindert, wird der im Betrieb auftretende Abfall dieser Größe durch die Gegenwart solcher Stoffe wesentlich verlangsamt; für den Endeffekt ist es dabei belanglos, ob dem Öl ein oder mehrere Antioxydanten zugesetzt werden. Es wird empfohlen, das Öl zu wechseln, sobald die Grenzflächenspannung gegen Wasser auf unter 20 dyn/cm abgesunken ist, oder aber sie durch Zumischen von frischem Öl auf ungefähr 25 dyn/cm zurückzubringen, welcher Behelfseingriff bis zu dreimal zulässig ist.

P. Meyer (Santiago)

Garton, F. L. - MA, BSc., **Neuere Entwicklung auf dem Gebiete der flüssigen Treibstoffe.** (Schweiz. Arch. 16, 279, 1950). (9 $\frac{3}{4}$ S.).

Es wird über Forschungsarbeiten der „Shell“ berichtet, die sich mit den Anforderungen an Treibstoffe für moderne Otto- und Diesel-Motoren und für Gasturbinen befassen, wobei insbesondere die zunehmende Bedeutung der stark schwefelhaltigen Rohöle aus dem mittleren Osten zu kritischer Betrachtung Veranlassung geben. Im 1. Abschnitt über Otto-Treibstoffe wird das Klopfen und dessen Verminderung und eine Methode zur Bestimmung der sog. „Leistungszahl“, um „Klopfgrenzkurven“ zu erhalten, beschrieben. Kurvenbilder vermitteln die Beziehung zwischen Treibstoffgemisch-Zusammensetzung und der vom Motor abgegebenen Leistung, und aus den „Klopfgrenzkurven“ für das zu prüfende Benzin und für Bezugstreibstoffe verschiedener Oktanzahl lassen sich die Oktananforderungen des Fahrzeugs für jede Geschwindigkeit ablesen. Der Einfluß der sog. „inneren Kühlmittel“ (Wasser oder Mischungen aus Wasser und Alkohol) wird aufgezeigt und über Korrosionen der Auspuffventile durch gebleites Benzin und deren Beseitigung sowie über die ungleiche Verteilung des Benzin-Luftgemisches zwischen den Zylindern eines Mehrzylinder-Motors und über Ablagerungen an der Zündkerze berichtet. Untersuchungen über die Dampfblasenbildung mit Kurven und Tabelle beenden dieses Kapitel.

Von den Dieselmotorkraftstoffen, insbesondere deren Zündwilligkeit, handelt der 2. Abschnitt. Der Einfluß des Druckes in der Luftsaugleitung auf den Zündverzug, der Einfluß der Cetanzahl auf den volumetrischen Treibstoffverbrauch und die letztere Beziehung unter Berücksichtigung des Heizwertes werden in Kurvenbildern wiedergegeben und beschrieben. Schließlich wird die „kontrollierte Einspritzung“ und die Arbeitsweise der dafür konstruierten „Pintaux“-Düse behandelt. Die Verwendung eines Rückstand-Dieselsöls [mit einer Viskosität von 200°E bei 20°C , mit $2,5\%$ Schwefelgehalt und einer Verkokungszahl nach Conradson von über 10% (!)] während eines 3jährigen einwandfreien Betriebes in einem 8-Zylinder-Viertakt-Tauchkolbenmotor eines Tankschiffes wird als besonders zukunftsweisendes Beispiel für die Ausnutzung derartiger Rückstandsöle bezeichnet.

Im letzten Abschnitt über Gasturbinen-Treibstoffe für stationäre Schiffs- und Flug-Gasturbinen werden a) der Einfluß des Aromatengehaltes des Flugpetrols auf die Rußabscheidung in der Verbrennungskammer, b) die Beziehung zwischen Flammpunkt und Reid-Dampfdruck

und c) die Explosionsbereiche von Flugbenzin und Flugpetrol in Kurven dargestellt, und eine Tabelle vermittelt eine Gegenüberstellung der Zündtemperaturen von verschiedenen Treibstoffen und Schmierölen.

R. Walter (Buer)

Zorn, H.-Rosenthal b. Kassel, **Schwefelhaltige Schmieröl-Zusatzstoffe.** (Erdöl und Kohle 3, 171, 1950). (41/2 S.).

Um die Alterungseigenschaften von mineralischen Flugmotorenölen zu verbessern, war vom IG-Werk Ludwigshafen als Inhibitor gegen die Bildung bzw. zur Verhinderung lackartiger, stark klebender Überzüge am Kolben und in den Kolbenringnuten aus p-Isobutylphenol und Schwefeldichlorid das Di-Isobutylphenolsulfid (BPS) hergestellt worden. Bei Behandlung des BPS mit Metallpulvern ergab sich, daß geringe Mengen von Metall (2 bis 3%) vom Inhibitor aufgenommen werden und die Wirkung desselben bemerkenswert erhöht wurde, wobei insbesondere der Zusatz von Zinn die beste Laufzeitverbesserung bei der motorischen Prüfung im BMW-132-Einzylinder-Motor erreichte. Die Zugabe von nur 0,02% des Zinn-behandelten Inhibitors BPS zu einem Öl (SS 903) steigerte die Laufzeitverbesserung auf 220% gegenüber Rotringöl. Die optimale Laufzeitverbesserung wurde schließlich mit einem echten Metallsalz des BPS mit 15,6% Zinn erhalten (268%), jedoch hatte diese Verbindung den Nachteil der Schwerlöslichkeit. Durch Veresterung einer Hydroxylgruppe wurde schließlich ein leichtlöslicher zinnhaltiger Inhibitor entwickelt, der allen deutschen Flugmotorenölen in einer Menge von 0,02 Gew. % entsprechend 0,04 Gew. % 50proz. Lösung (in einem Spindelöl) zugesetzt wurde. Die Herstellung der BPS-Verbindung und der Nachweis derselben in einem Motorenöl wird beschrieben. Weiterhin wird von einem silberhaltigen Inhibitor berichtet, der sich jedoch als nicht haltbar in der Öl-Lösung erwies, indem sich die Öle im Licht infolge Ausscheidung von kolloidem Silber dunkel färbten.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit Schmierfähigkeitsverbesserern, die als Mesulfol I und II bezeichnet werden. Die fortschreitende Flugtechnik verlangte nach Schmierölen, die sowohl hochdruckschmierfähig als auch außerordentlich kältebeständig sein müssen, um feinmechanische Instrumente während längerer Zeit bei Temperaturen bis zu minus 70°C zu schmieren. Die dafür in Frage kommenden Öle (hochsiedende Anteile des Destillationsvorlaufes der Äthylenpolymerisation sowie gewisse Ester wie z. B. aus 1,4-Butandiol + Leunasäure 140/250) hatten jedoch keine ausreichende Viskosität und benötigten einen Zusatzstoff, der sie geeignet macht, an verschiedenen Stellen hohe Drücke aufzunehmen. Es wurde gefunden, daß organische Schwefelverbindungen, und zwar nur solche ganz bestimmter Struktur, den Forderungen nach maximaler Leistung als Schmierfähigkeitsverbesserer entsprechen. Sehr wichtig war dabei noch, daß der Schwefel dem Öl in solcher Form zugesetzt werden muß, daß die Viskositätshöhe keine wesentliche Änderung erfährt, um einen Kältestart bei minus 60°C zu gewährleisten. Als am geeignetsten hinsichtlich der gestellten Forderungen erwies sich ein goldgelbes Öl mit 50,5 Gew. % Schwefel, das aus dem Xanthogenat des Isoamylalkohols des Isobutylöles mit Schwefelmonochlorid erhalten worden war und „Mesulfol I“ genannt wurde und im praktischen Betrieb sich gut bewährte. In Gegen-

wart bestimmter Legierungen traten jedoch Korrosionen auf. Insbesondere wirkten geringste Mengen Kupfer auf das Mesulfol I katalytisch zersetzend unter Abscheidung von elementarem Schwefel. Durch Umsetzung von Amyl-xanthogenat mit Äthylendichlorid gelang es, ein als „Mesulfol II“ bezeichnetes goldgelbes Öl mit einem Schwefelgehalt von 34–36 Gew. % herzustellen, das die gleichen guten Eigenschaften wie Mesulfol I besaß, ohne von Kupfer oder Kupferlegierungen selbst bei höherer Temperatur (100°C) angegriffen zu werden. Eine Zahlentafel gibt die Eigenschaften der beiden Mesulfol-Verbindungen wieder, einige andere die mit verschiedenen Schmierölverbesserern im praktischen Betrieb erzielten Resultate. Die Darstellung beider Mesulfole wird beschrieben.

R. Walter (Buer)

Boot, J. C. G., **Erdöl als Rohstoff für die chemische Industrie.** (Schweiz. Arch. 16, 272, 1950). (71/4 S.).

Verfasser gibt einen ausgezeichneten Überblick über den neuesten Stand der Entwicklung der petrochemischen Industrie. Das Erdöl stellt jetzt eine außerordentlich breite Rohstoffbasis für viele Anwendungsgebiete der chemischen Technik dar. Die Rohstoffe des Erdöls (und Erdgases) unterteilen sich: 1. in solche, die bereits als „Chemikalien“ vorhanden sind, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Naphthensäuren, Zylohexan, Aromaten usw., 2. in solche Stoffe, die zu chemischen Produkten oder sekundären Rohstoffen mittels Dehydrierung, Oxydation, Halogenierung, Pyrolyse, Nitrierung durch thermische oder katalytische Krackung umgewandelt werden und als „Primäre Rohstoffe“ bezeichnet werden. 3. in die durch Krackung und Dehydrierung erhaltenen ungesättigten Verbindungen und Aromaten, die die „sekundären Rohstoffe“ darstellen. Anhand von 5 Schematafeln wird die Verarbeitung der unter 2 und 3 aufgeführten Rohstoffe zu begehrten Produkten der verschiedensten Wirtschaftszweige mittels der oben genannten technischen Verfahren aufgezeigt.

R. Walter (Buer)

Wörner, Th.-Nürnberg, **Über die Gasfestigkeit und Gasabspaltung von Isolierölen im elektrischen Feld.** (Erdöl und Kohle 3, 427, 1950). (93/4 S.).

An Isolieröle, vor allem an die, welche für Hochspannungstransformatoren gebraucht werden, müssen hohe Anforderungen gestellt werden. Diese Öle zeigen jedoch die Fähigkeit, unter dem Einfluß eines genügend hohen elektrischen Feldes Gas aufzunehmen oder abzuspalten. Es wurde ein neues evakuierbares Gerät in Anlehnung an das Siemenssche Entladungsrohr entwickelt, mit dem das Maß der Gasaufnahme bzw. -abgabe festgestellt und daraus eine charakteristische „Gaskurve“ gezeichnet wird. Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten der Öle bei Veränderung 1. der Frequenz der erregenden Wechselspannung, 2. der Betriebstemperatur, 3. der angelegten Spannung (und damit der Feldstärke), 4. des Luftvolumens über dem Öl, 5. der zeitlichen Beanspruchung (Dauer der Einwirkung des elektrischen Feldes) und 6. des Ölzustandes selbst ergaben keinen Einfluß auf die Charakteristik der Gaskurve. Die Arbeitsweise bei der Prüfung der Isolieröle auf Gasfestigkeit wird beschrieben, angewandt auf 8 Öle, die alle der geforderten Bedingung, bei Anwesenheit von Luft „gasfest“ zu sein, nicht entsprachen. Es

wurde versucht, auf Grund der Versuchsergebnisse und durch theoretische Überlegungen den charakteristischen Verlauf der Gaskurven zu deuten. 19 Abbildungen unterstützen den Text der sorgfältigen Arbeit. Gasabspaltende Isolieröle sind für Hochspannungsgeräte nicht verwendbar, so daß die Forderung an die Raffinerien gestellt wird, „gasfeste“ Öle herzustellen.

R. Walter (Buer)

Egloff, G.-Chicago, **Chemikalien aus Erdöl im Jahre 1950 und im Jahre 2000.** (Erdöl und Kohle 3, 417, 1950). (5 S.).

Der Vortrag, den der Verfasser auf der Halbjahrestagung des American Institute of Chemists in New York am 12.5.1950 hielt, gibt einen aufschlußreichen Überblick über die großen Leistungen und Fortschritte der Erdölindustrie Amerikas in den letzten 50 Jahren. Insbesondere die Impulse durch die beiden Weltkriege haben außerordentlich zur Ausweitung der petrochemischen Industrie beigetragen. Anhand ausführlicher Zahlenangaben über den neuesten Stand der USA-Erdöltechnologie wird eine Voraussage gemacht über die in den nächsten 50 Jahren sich ergebenden Folgerungen der außergewöhnlichen Entwicklung des Erdöls als Rohstoffbasis auf den Gebieten der synthetischen Erzeugung von Alkohol, Glycerin, Methanol, Gummi, Wäschereinigungs- und Benetzungsmitteln, plastischen Massen und Kunstharzen, Kunstfasern (Nylon und neuerdings Orlon), landwirtschaftlich wichtigen und notwendigen Stoffen (Düngemittel, Unkraut-Bodendesinfektions-Schädlingsbekämpfungsmittel) usw. Insbesondere wird infolge des Mangels an Benzol in Zukunft die größte Ausdehnung der erdölchemischen Industrie auf dem Gebiet der Erzeugung von Aromaten zu erwarten sein. Mit eindrucksvollen Zahlentafeln über die Entwicklung der Bevölkerung und der chemischen Berufe, über die Förderung von Erdöl und Erdgas und über die Mengen der Erdölchemikalien und chemischen Erzeugnisse auf Erdölbasis in den Jahren 1900, 1950 und ... 2000 in USA schließt der lesenswerte Bericht.

R. Walter (Buer)

Halder, R.-Memmingen, **Vergleichsversuche mit drei Schmierstoffprüfgeräten.** (Erdöl und Kohle 3, 437, 1950). (5 1/4 S.).

Es werden 6 Hochdrucköle (1. ein Wintergetriebeöl, 2. ein Motorenöl, Mineralöl ohne Hochdruckzusatz, 3. Rüböl, 4. ein Motorenöl mit 10% einer Chlorverbindung als Hochdruckzusatz, 5. und 6. je ein handelsübliches Hypoidgetriebeöl (aus der Vorkriegszeit) mit verschiedener Viskosität auf ihr Schmierverhalten untersucht. Angewandt wurden a) die Almen-Wieland-Maschine, b) der Fa-Iex-Ölprüfer und c) der Vierkugel-Apparat. Im ersten Gerät zeigte das Rüböl (Nr. 3) das günstigste Verhalten, während das in der Praxis angewandte Wintergetriebeöl (Nr. 1) am schlechtesten abscheidet. Die Betriebsweise des Fa-Iex-Ölprüfers setzt ein bestimmtes Hochdruckverhalten des Öls voraus. Es zeigten sich hier nur die Öle 3, 4 und 5 der Beanspruchung gewachsen. Der Vierkugelapparat war während des Krieges für die Abnahme von Getriebeölen vorgeschrieben. Bei der mit diesem Apparat angewandten Methode, die unter schärferen Bedingungen als die beiden anderen Geräte die Öle prüft, wurde das beste Schmierverhalten bei den beiden Hypoidölen (Nr. 5 u. 6) festgestellt; das Öl Nr. 1 (nach der Almen-

Wieland-Methode die geringste Schmierfähigkeit zeigend) folgt in der Güte-Reihenfolge vor den anderen Ölen 3, 4 und 2. Die einander widersprechenden Versuchsergebnisse werden ausgewertet und die Schlußfolgerung gezogen, daß bei Berücksichtigung aller näheren Umstände (wie Art des Werkstoffs, Temperatur an den Grenzflächen) die Resultate sich in gute Beziehung zueinander bringen lassen. 10 Abbildungen.

R. Walter (Buer)

Lehmann, G.-Hamburg, **Die Viskosität von Erdölgemischen.** (Erdöl und Kohle 3, 226, 1950). (1 1/4 S.).

Zur Errechnung der Viskosität von Erdölgemischen dient die von Arrhenius dafür aufgestellte Mischungsregel, die häufig beträchtliche Fehler aufweist. Es wurden bereits verschiedene Gleichungen zur Eliminierung dieser Fehler ermittelt. In dem vorliegenden Referat berichtet der Verfasser über eine einfache Rechenvorrichtung von M. Roegiers (Ölkonzern Elektroion, Gent) und deren Handhabung. Auch zur Berechnung der Dampfdrucke von idealen binären Gemischen, sowie zur Berechnung von Gleichgewichtsverhältnissen der Flüssigkeit-/Dampfphasen derartiger Gemische läßt sich die Rechenvorrichtung verwenden.

R. Walter (Buer)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Jerlov, N. G.-Göteborg, **Optische Bestimmungen von Schwebestoffen im Meere.** (Naturwiss. 37, 359, 1950). (2 S.).

Die Messungen mittels Tyndall-Effekts betreffen die Gesamttiefe und in geringen Abständen bodennahe Schichtungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Umstätter, H.-Berlin-Dahlem, **Über die Genauigkeit absoluter Viskositäts-Messungen.** (Die Technik 5, 354, 1950). (5 S.).

Für die verschiedenen Prinzipien der Viskositätsmessungen zugrundeliegenden Strömungsformen wird eine Systematik gegeben, an Hand derer die Eignung der Meßprinzipien für die verschiedenen Substanzen leicht übersehen werden kann. Genauere Viskositätsmessungen als mit 0,2% sind nur mit einem relativ hohen Aufwand an experimentellen Hilfsmitteln, besonders durch Verbesserung der Thermostaten, möglich. Die gestellten Anforderungen lassen sich mit einfachen Hilfsmitteln durch das Freiflußviskosimeter erfüllen, das näher beschrieben wird.

F. Peters (Hagen)

Grassmann, W. und K. Hannig-Regensburg, **Ein einfaches Verfahren zur kontinuierlichen Trennung von Stoffgemischen auf Filterpapier durch Elektrophorese.** (Naturwiss. 37, 397, 1950). (1 S.).

Das zu trennende Gemisch wird durch ein poröses Medium in eine langsam fließende Pufferlösung einfließen gelassen, welche sich quer zu den Kraftlinien eines elektrischen Feldes bewegt (Möglichkeit analytischer und präparativer Trennung von Stoffen verschiedener Elektrophoresegeschwindigkeit).

Pfeiffer (Bremen)

Stage, H.-Köln-Niehl, **Neuzeitliche destillative Trennverfahren im Laboratorium und im Versuchsbetrieb unter Verwendung von Aufbauelementen.** (Erdöl und Kohle 3, 377, 1950). (6 S.).

Die Prinzipien moderner Rektifikationsverfahren, wie azeotrope, extraktive, Trägerdampf-Destillation, werden vom Standpunkt der laboratoriums-mäßigen und technischen Durchführung diskutiert. Es werden Beispiele technischer Trennaufgaben und ihre Lösung durch Modell-Gleichgewichtsbestimmungen und Modell-Destillationen angegeben. Es wird der Aufbau von Kolonnen mit Hilfe von „Normalbauelementen“ vorgeschlagen („Labodest-Apparaturen“). Die kontinuierliche Rektifikation eines Phenolgemisches im Vakuum und die von Griswold und Mitarbeitern sowie von Jost ausgearbeitete extraktive Destillation von Kohlenwasserstoffen durch Zusatz von Anilin werden als Anwendungsbeispiele aufgeführt.

R. Haase (Marburg/L.)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Lepingle, M.-Paris, **Staub und Aerosole.** (Bull. Soc. Franc. Ceramique 7, 48, 1950). (6½ S.).

Vortrag, gehalten auf der Technischen Tagung der französischen keramischen Gesellschaft, Febr. 1950, mit Diskussionsbericht. Verf. bespricht die kolloidphysikalischen Eigenschaften von Stauben bzw. Aerosolen, besonders hinsichtlich ihres Vorkommens in keramischen Betrieben: Teilchengröße und Teilchengrößeverteilung, Teilchenzahl, Sedimentation, Entstaubung, und geht schließlich auf das physiologische Verhalten von Silikatstauben beim Kaninchen- und Rattenversuch ein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gründer, W.-Belgrad, **Ein neues Verfahren zum Schlämmen von Graphit, Ton oder Kaolin.** (Erzmetall 3, 284, 1950). (5 S.).

Nach einem Überblick über den derzeitigen Stand der Schlämntechnik bei der Herstellung von geschlammtem Pudergraphit für Eißengeieße-reien wird über die Entwicklung eines neuen Schlämmverfahrens mit Hydroseparatoren und über die Ergebnisse von Schlämmversuchen mit Graphit- und Tonproben berichtet. Die in Hydroseparatoren hergestellten Graphitproben sind bei gleichen C- und S-Gehalten erheblich feiner. Bei der Tonschlammerei in Hydroseparatoren können die hauptsächlich aus Quarz, Feldspat und Eisen-oxyd bestehenden Gesteinsbeimengungen verschiedener Korngrößen abgetrennt werden. Für die Gütebeurteilung geschlammter Tone werden Richtlinien gegeben.

F. Peters (Hagen)

Guthmann, K.-Düsseldorf, **Probleme der Staubtechnik.** (VDI-Zeitschr. 72, 658, (1950). (4½ Seiten).

Bericht über die auf der dritten Tagung des Fachausschusses für Staubtechnik des VDI am 30./31. März 1950 in Duisburg gehaltenen Vorträge, die unter den Hauptthemen standen: I. Grundlagenforschung: Probleme des Kristallfeinbaus und ihre Bedeutung für die Staubfor-

schung (H. Seifert-Münster). Der Feinstaub der Tonminerale (R. H. S. Robertson-Glasgow). Spaltformen der Tonminerale im Elektronenbild (H. Strunz-Regensburg). II. Entstaubungsgeräte: Neuere Entwicklung der mechanischen Entstauber im Ausland (H. van der Kolk-Heemstede, Holland). Erfahrungen bei Untersuchungen von Rauchgas-Entstaubungsanlagen (K. Hansen-Kopenhagen). Zur Praxis des Drallsichters (P. Böttger-Köln-Dellbrück). III. Gesundheitliche Staubprobleme: Elektronenoptische Beobachtungen an Stauben aus silikosen Lungen (E. Beintker-Münster). Probleme der Feinstfiltration von Aerosolen (Fr. Bangert-Lübeck).

F. Peters (Hagen)

Kiesskalt, S.-Frankfurt/M., **Zur Verfahrenstechnik der Schwingmahlung.** (Z. Ver. dtsh. Ing. 91, 313, 1949).

Kurzgefaßte Literaturübersicht über die neueren Erkenntnisse über die mechanischen Vorgänge im Mahlgut, über die Anwendungsgebiete der Schwingmahlung, den mechano-chemischen Effekt, die Zusammenhänge mit dem Ultraschall und die technische Auswertung der Schwingmahlung. 29 Literaturangaben.

F. Peters (Hagen)

Wagon, H.-Berlin, **Zur Bestimmung der Schwebebeschwindigkeit von Schüttgütern in pneumatischen Förderanlagen.** (VDI-Zeitschr. 92, 577, 1950). (4 S.).

Bei der Förderung von Schüttgütern in pneumatischen waagerechten und senkrechten Rohr-förderungsanlagen ist eine genaue Kenntnis der erforderlichen Schwebebeschwindigkeit des Gutes von großer Bedeutung. Für das idealisierte Korn wird die Schwebebeschwindigkeit rechnerisch ermittelt. Auf Grund von Schwebebeschwindigkeitscharakteristiken werden der Einfluß der Korngröße, der Wichte und des Förderluftdruckes untersucht. Hieraus ergeben sich bezüglich der Wahl und Abstufung des Förderleistungsquerschnittes bestimmte Folgerungen.

F. Peters (Hagen)

Engels, K.-Berlin, **Erste Ergebnisse einer neuartigen Kugelmühle.** (Farbe und Lack 56, 352, 1950). (4 S.).

Nach einem Eingehen auf die Arbeitsweise bekannter Kugelmühlen und auf die Theorie der Schmierfilmbildung des Mahlgutes wird die Arbeitsweise einer neuen Hochleistungs-Turbo-Kugelmühle — kurz als H. T. Kugelmühle bezeichnet — beschrieben, mit der die bisher festliegenden und für das Mahlergebnis entscheidenden Faktoren, der Druck zwischen den Mahlkugeln, die Gleitgeschwindigkeit übereinander und die Aufprallzahl fast beliebig gesteigert oder auch in gegenseitiger Abstimmung variiert werden können. Die Einsparung an Laufzeit bzw. Mahlzeit beträgt nach Angaben des Verf. bis zu 95%. Zwischen Mahlzeiten mit Porzellan- und mit Eisenkugeln bestehen bei dem neuen Verfahren kaum noch Unterschiede.

F. Peters (Hagen)

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Dozent Dr. Heinrich Thiele (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 — Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstiteration und Elektrotiteration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

In diesem Buch ist eine Fülle von neuen erprobten kolloidchemischen Versuchen dargeboten, so daß dem Studierenden nicht eindrucksvoller gezeigt werden kann, wie umfassend, vielfältig und entwicklungsfähig die Kolloidchemie, dieses angewandte Sondergebiet der physikalischen Chemie, ist. — Äußerst wertvoll sind die zahlreichen Literaturangaben sowie die Würdigung aller Erfahrungen und Erkenntnisse neben den neuen. Nicht nur den Studierenden, auch dem Meister im Fach, dem angewandten Chemiker und Physiker, dem Pharmakologen, Biologen und Mediziner, dem Wasserfachmann und Keramiker wird das Buch zahlreiche Anregungen geben können, so viel ist darin mit Fleiß und ordnendem, kritischem Sinn zusammengetragen worden.

Pharmazeutische Zentralhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erscheint:

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Dr. Günther Schiemann

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: ca. DM 25,—

Der Verfasser, der jahrelang auf dem Gebiet der organischen Fluorverbindungen gearbeitet hat, gibt in diesem Buch einen Überblick über den heutigen Stand der Chemie und besonders der industriellen Chemie der organischen Fluorverbindungen, die unter den Halogenverbindungen in vielerlei Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen. Die Kapitel über Herstellung und Verwendung der organischen Fluorverbindungen, deren Darstellung an erschwerende und ungewöhnliche präparative und apparative Hilfsmittel gebunden ist, sowie ein umfangreiches Patent- und Literaturverzeichnis machen das Buch für den Praktiker und Forscher auf diesem Gebiet gleich wertvoll.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Verlages Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt bei

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode papers in „der Amerikanischen Literatur“ and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern“, full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a „must“ for those glass electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.

Journal of the American Oil Chemist's Society

Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal)

(Technische Fortschrittsberichte Band 51)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950

Brosch.: DM 17,50 Ganzl.: DM 19,50

Dr. A. Zart berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, welche auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser im Verlauf der letzten 15 Jahre gemacht wurden. Seine reichen, jahrelangen Erfahrungen ermöglichten ihm, dem Leserkreis einen klaren, erschöpfenden Überblick über die schnelle Entwicklung und Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwertung mit ihren großen Erfolgen zu vermitteln. Für jeden Fachmann, der sich mit den Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Melliand Textilberichte

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT